

# Kinetische und reaktionstechnische Modellierung der Hydrogenolyse von Hemicellulose Zuckern

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
**Carina Heisig, M.Sc. (geb. Kirstein)**  
aus Duisburg

genehmigt von der  
Fakultät für Mathematik/ Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
18.09.2020

Dekan

Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Vorsitzender der Prüfungskommission

Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Betreuer

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Gutachter

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits

---

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Zudem sind die Stellen der Arbeit, die ich im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt aus anderen Veröffentlichungen oder sonstigen Quellen übernommen habe, mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht. Zum Teil sind in diese Arbeit die Methoden meiner 2015 der Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau der TU Clausthal vorgelegten Masterarbeit “Kinetische Messungen bei der heterogen katalysierten Hydrierung von wässriger Bernsteinsäurelösung” eingegangen. Bei der Anfertigung der Arbeit wurden die Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der TU Clausthal eingehalten. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

---

“Engineering problems are under-defined, there are many solutions, good, bad and indifferent. The art is to arrive at a good solution. This is a creative activity, involving imagination, intuition and deliberate choice.”

Ove Nyquist Arup (1895 - 1988)



---

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal von Dezember 2015 bis Februar 2019 unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Turek. Die Erstellung der Arbeit wäre ohne die Unterstützung zahlreicher Personen und Institutionen in dieser Form jedoch nicht möglich gewesen. Daher möchte ich an dieser Stelle all jenen danken, die mich auf meinem bisherigen Werdegang begleitet, meine Vorhaben jederzeit unterstützt und somit maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Turek für die Möglichkeit meine Doktorarbeit an seinem Institut durchzuführen. Ich danke ihm für die vielfältige Unterstützung durch immerwährende Diskussionsbereitschaft und die wertvollen, zielführenden Anregungen während meiner Tätigkeit am Institut. Auch für die Möglichkeit die wissenschaftliche Welt durch nationale und internationale Konferenzen kennenzulernen bin ich sehr dankbar.

Besonders danke ich auch meinen Partnern im Projekt “Hydrogenolyse von C<sub>5</sub>-Zuckern”. Von der thyssenkrupp Industrial Solutions AG (TKIS) sind Dr. Steffen Schirrmeister, Dr. Bernd Langanke und besonders mein Projektleiter Dr. Christoph Glotzbach, sowie Anna Katharina Beine und Prof. Dr. Regina Palkovits von der RWTH Aachen zu nennen. Ich möchte mich zum Einen für die gute Zusammenarbeit und den regen Austausch an Ergebnissen und Informationen während der zahlreichen Projekttreffen und zum Anderen für die finanzielle Unterstützung seitens TKIS herzlich bedanken. Frau Prof. Dr. Regina Palkovits danke ich weiterhin für die freundliche Übernahme des Koreferats dieser Arbeit. Zudem danke ich Prof Dr. Volker Wesling für die Übernahme des Amtes des Vorsitzenden der Prüfungskommission bei meiner Promotionsprüfung.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen für die tolle Stimmung am Institut und das entspannte Arbeitsklima. Auch für die zahlreichen fachlichen und “weltlichen” Diskussionen, die leckeren Weißwurstfrühstücke und die für die wissenschaftliche Tiefe meiner Promotion erforderlichen Kaffee-, Kuchen- und Eispausen gilt ihnen mein Dank. Allen fest angestellten Mitarbeitern am Institut in der Werkstatt (Roland Schmidt und Henning Dunemann), der Elektrotechnik (Corinna Leder), den Laboren (Cornelia Ambrosi und Barbara Ellendorf) und dem Sekretariat (Petra Ritter) danke ich sehr herzlich für die Unterstützung meiner Arbeit, die netten Unterhaltungen und die gute Zusammenarbeit.

Während meiner Arbeit konnte ich auf die Analysetechniken verschiedener Institute der TU Clausthal zurückgreifen, wodurch erst einige der gewonnenen Daten entstanden sind. Daher danke ich Dipl.-Min. Peggy Knospe (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik) für die Erstellung der REM-Aufnahmen und EDX-Spektren des Katalysators. Annett Wollmann danke ich für

---

die Messung der Partikelgrößen des eingesetzten Katalysators und der festen Base (Institut für Mechanische Verfahrenstechnik). Weiterhin danke ich Dr. Jan C. Namyslo (Institut für Organische Chemie) für die Durchführung der DOSY-NMR-Messungen und die Hilfestellungen bei der Interpretation der Ergebnisse.

Zu Dank bin ich auch meinen studentischen Hilfwissenschaftlern und Abschlussarbeitern verpflichtet, die mit ihrem Engagement und ihren Ideen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Dies waren Henning Buck, Mike Frickhoven, Verena Wald, Philipp Reinold und Kira Kristin Junge, bei denen ich mich für die gewissenhafte Ausführung ihrer Arbeiten und die reibungslose Zusammenarbeit bedanken möchte.

Zuletzt gilt mein größter Dank meiner Familie und ganz speziell meinem Ehemann Matthias, meinen Eltern Rainer und Hannelore und meinem Bruder Fabian, ohne deren Unterstützung ich nicht so viel erreicht hätte. Ihr habt mich ermutigt und mir den Rücken gestärkt und damit wesentlich zum Erreichen meiner Ziele beigetragen. Ganz besonders danke ich dabei meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht haben. Matthias dir danke ich, dass du zahlreiche Abende mit mir diskutiert und meine Launen ausgehalten hast, wenn mal wieder Alles schiefgelaufen ist. Danke auch, dass du geduldig auf mich gewartet und mich unterstützt hast, wenn ich mal wieder bis spät in die Nacht oder am Wochenende gearbeitet habe. Außerdem danke ich dir für die programmtechnische Unterstützung, die mir bei der Auswertung der Analytikergebnisse sehr geholfen hat. Du hast meine Motivation eindeutig auf einem Hoch gehalten und damit zum erfolgreichen Abschluss meiner Dissertation beigetragen.

## Zusammenfassung

Ethylen- und Propylenglycol sind bedeutende (Zwischen-)Produkte in der chemischen Industrie, die primär aus fossilen Rohstoffen hergestellt werden. Aufgrund der hohen CO<sub>2</sub>-Emission bei erdölbasierten Prozessen und dem Wunsch nach Unabhängigkeit von fossilen Ressourcen werden nachhaltige Prozesse zunehmend attraktiver. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die heterogen katalysierte Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung zu den Glycolen untersucht. Zur Ermittlung des Reaktionsnetzwerks wurden neben Xylitol die Zwischen- und Endprodukte Ethylen- und Propylenglycol sowie Glycerin und Milchsäure als Edukte eingesetzt. Daraus resultiert ein Reaktionsnetzwerk mit 10 Reaktionen. Für die Beschreibung der Reaktionskinetik wurden Hydrierversuche unter variablen Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Messung der intrinsischen Kinetik ohne Stofftransportlimitierung durch Wasserstoff wurde sichergestellt, wohingegen die Lösungsgeschwindigkeit der benötigten festen Base limitierend sein kann. Für die mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik wurden die Wasserstofflöslichkeit und die gelöste Basenmenge ermittelt. Die Parameter der Geschwindigkeitsgleichungen wurden durch rechnergestützte Anpassung mittels "gPROMS®" bestimmt. Mit dem aufgestellten Modell ist eine gute Beschreibung der experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe unter Berücksichtigung des Temperatur-, Druck- und Konzentrationseinflusses möglich ( $T=170\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=40\text{--}100\text{ bar}$ , 5–30 Gew.% Xylitol, 1:30–1:15  $\text{g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Zudem erfolgte die Modellierung des absatzweise und des kontinuierlich betriebenen Rührkessels, der Rührkesselskaskade und der Strahlschlaufenreaktoren (externe bzw. interne Rückführung) sowie des Rieselbett- und des Monolithreaktors. Geeignete Betriebsbedingungen wurden anhand des absatzweise betriebenen Rührkessels für den isothermen Fall ermittelt. Der Reaktorvergleich fand bei einer jährlichen Produktionskapazität von 12.000 t Ethylenglycol ( $U_{\text{Xyl}}=98\text{ }\%$ ,  $T_{\text{M}}=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol, 5 Gew.% Katalysator) statt. Industriell ist die Durchführung der Xylitol-Hydrogenolyse prinzipiell mit allen Reaktorkonzepten möglich. Probleme ergeben sich jedoch beim Rieselbettreaktor, durch die Verblockung mit fester Base. Beim Monolithreaktor müssen der Entwicklungs- und Kostenaufwand für geeignete Katalysatoren berücksichtigt werden. Bei den Suspensionsreaktoren ist der kontinuierlich betriebene Rührkessel durch die Rückvermischung stark benachteiligt. Gegenüber der Kaskade sind die Strahlschlaufenreaktoren aufgrund der geringeren Reaktoranzahl, d.h. den geringeren Investitionskosten, im Vorteil. Auch die geringe Größe des Strahlschlaufenreaktors bei gleichzeitig hoher Ethylenglycol-Ausbeute ist hervorzuheben. Dagegen kann der absatzweise betriebene Rührkessel vollständig entleert werden, was bezüglich der Carbonatbildung vorteilhaft ist. Zusammenfassend trägt diese Arbeit dazu bei, einen geeigneten Reaktor für die heterogen katalysierte Hydrogenolyse von Xylitol zu den Wertprodukten Ethylen- und Propylenglycol auszuwählen und ebnet den Weg für zukünftige Projekte auf dem Gebiet der Reaktorauswahl- und -auslegung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b>	<b>4</b>
2.1	Wertprodukte der Hydrogenolyse von Hemicellulose Zuckern . . . . .	4
2.1.1	Verwendung der Wertprodukte . . . . .	4
2.1.2	Großtechnische Herstellung der Wertprodukte . . . . .	5
2.1.3	Biomassebasierte Herstellung der Wertprodukte . . . . .	15
2.2	Einstufige Hydrogenolyse von Xylitol . . . . .	20
2.2.1	Reaktionsnetzwerk . . . . .	20
2.2.2	Reaktionsbedingungen . . . . .	22
2.3	Heterogenkatalysierte Mehrphasenreaktionen . . . . .	26
2.3.1	Grundlagen der Reaktionskinetik . . . . .	27
2.3.2	Stofftransportvorgänge . . . . .	30
2.4	Klassische Reaktorkonzepte . . . . .	34
2.4.1	Suspensionsreaktoren . . . . .	34
2.4.2	Festbettreaktoren . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>41</b>
3.1	Versuchsanlage zur Durchführung von Hydrierversuchen . . . . .	41
3.1.1	Aufbau . . . . .	41
3.1.2	Betrieb . . . . .	44
3.2	Messung des pH-Wertes der Reaktionslösung . . . . .	45
3.3	Durchführung von Adsorptionsmessungen . . . . .	46
3.4	Analytik der Reaktionsprodukte . . . . .	48
3.4.1	Produktspektrum der Xylitol-Hydrogenolyse . . . . .	48
3.4.2	Gaschromatographie - Flüssigphase . . . . .	50
3.4.3	Gaschromatographie - Gasphase . . . . .	51
3.4.4	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie . . . . .	52
3.4.5	Carbonat-Bestimmung . . . . .	53
3.4.6	Polymeranalytik . . . . .	55
3.5	Charakterisierung des Katalysators . . . . .	55
3.6	Untersuchung des Verblockungsverhaltens von Festbettreaktoren . . . . .	58

<b>4</b>	<b>Voruntersuchungen zum Reaktionsablauf</b>	<b>59</b>
4.1	Blindumsatz und Homogenreaktion . . . . .	61
4.2	Eigenschaften des verwendeten Katalysators . . . . .	62
4.3	Kohlenstoffbilanz der Xylitol-Hydrogenolyse . . . . .	65
4.3.1	Systematische Fehler bei der Probennahme . . . . .	67
4.3.2	Verdampfung leichtflüchtiger Komponenten . . . . .	68
4.3.3	Bildung von Carbonaten . . . . .	68
4.3.4	Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche . . . . .	70
4.3.5	Bildung von höher molekularen Verbindungen . . . . .	71
4.4	Einfluss des Stofftransportes . . . . .	74
4.4.1	Einfluss des äußeren Stofftransportes . . . . .	74
4.4.2	Einfluss des inneren Stofftransportes . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>80</b>
5.1	Reaktionsnetzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse . . . . .	80
5.1.1	Hydrogenolyse von Ethylenglycol . . . . .	80
5.1.2	Hydrogenolyse von Propylenglycol . . . . .	81
5.1.3	Hydrogenolyse von Milchsäure . . . . .	82
5.1.4	Hydrogenolyse von Glycerin . . . . .	83
5.1.5	Hydrogenolyse von Xylitol . . . . .	85
5.2	Systematische Messungen zur Bestimmung der Glycerin-Reaktionskinetik . . . .	87
5.2.1	Variation der Basenmenge . . . . .	88
5.2.2	Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration . . . . .	91
5.2.3	Druck- und Temperaturabhängigkeit . . . . .	94
5.3	Systematische Messungen zur Bestimmung der Xylitol-Reaktionskinetik . . . .	99
5.3.1	Variation der Basenmenge . . . . .	100
5.3.2	Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration . . . . .	103
5.3.3	Druck- und Temperaturabhängigkeit . . . . .	111
<b>6</b>	<b>Modellierung</b>	<b>122</b>
6.1	Parameterbestimmung für die Kinetik der Hydrogenolyse von Xylitol . . . . .	122
6.1.1	Wasserstofflöslichkeit . . . . .	122
6.1.2	Konzentration der gelösten Base . . . . .	126
6.1.3	Reaktionskinetik . . . . .	130
6.2	Reaktormodellierung . . . . .	158
6.2.1	Rührkesselreaktoren . . . . .	158

6.2.2	Rohrreaktoren . . . . .	162
6.3	Auslegung industrieller Reaktoren und Scale-Up Rechnungen . . . . .	164
6.3.1	Vorauswahl geeigneter Reaktionsbedingungen . . . . .	165
6.3.2	Vergleich unterschiedlicher Reaktorkonzepte . . . . .	174
<b>7</b>	<b>Weiterführende Untersuchungen</b>	<b>186</b>
7.1	Online-Messung des pH-Wertes . . . . .	186
7.2	Realisierbarkeit der Festbettreaktoren . . . . .	188
7.2.1	Verblockungsverhalten eines Rieselbettes . . . . .	188
7.2.2	Verblockungsverhalten eines Monolithen . . . . .	190
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>192</b>
<b>9</b>	<b>Verzeichnisse</b>	<b>196</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>I</b>





# 1 Einleitung

Ethylenglycol (EG) und Propylenglycol (PG) sind bedeutende (Zwischen-)Produkte in der chemischen Industrie. Diese werden in der Polymerchemie eingesetzt und dienen als Ausgangsstoff für diverse Kunststoff(zwischen-)produkte. Zudem dient EG als Enteisungsmittel in der Luftfahrt während PG aufgrund seiner emulgierenden Eigenschaften ein hervorragender Träger für Farbstoffe, Antioxidantien und Enzyme in der chemischen, pharmazeutischen, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie ist. Zur Zeit erfolgt die industrielle Herstellung von Ethylenglycol und Propylenglycol in großen Mengen (EG: 26,8 Mio.t in 2017 [1], PG: 1,9 Mio.t in 2016 [2]) mittels mehrstufiger Umsetzung von erdölbasiertem Ethylen und Propylen über das jeweilige Epoxid-Intermediat [3–6]. Aufgrund der erhöhten CO<sub>2</sub>-Emission bei erdölbasierten Prozessen und dem Bedürfnis nach Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen/Energieträgern werden alternative, nachhaltige Prozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe wie Zuckern, Zuckeralkoholen, Ölen und Lignocellulose zunehmend attraktiver [7, 8].

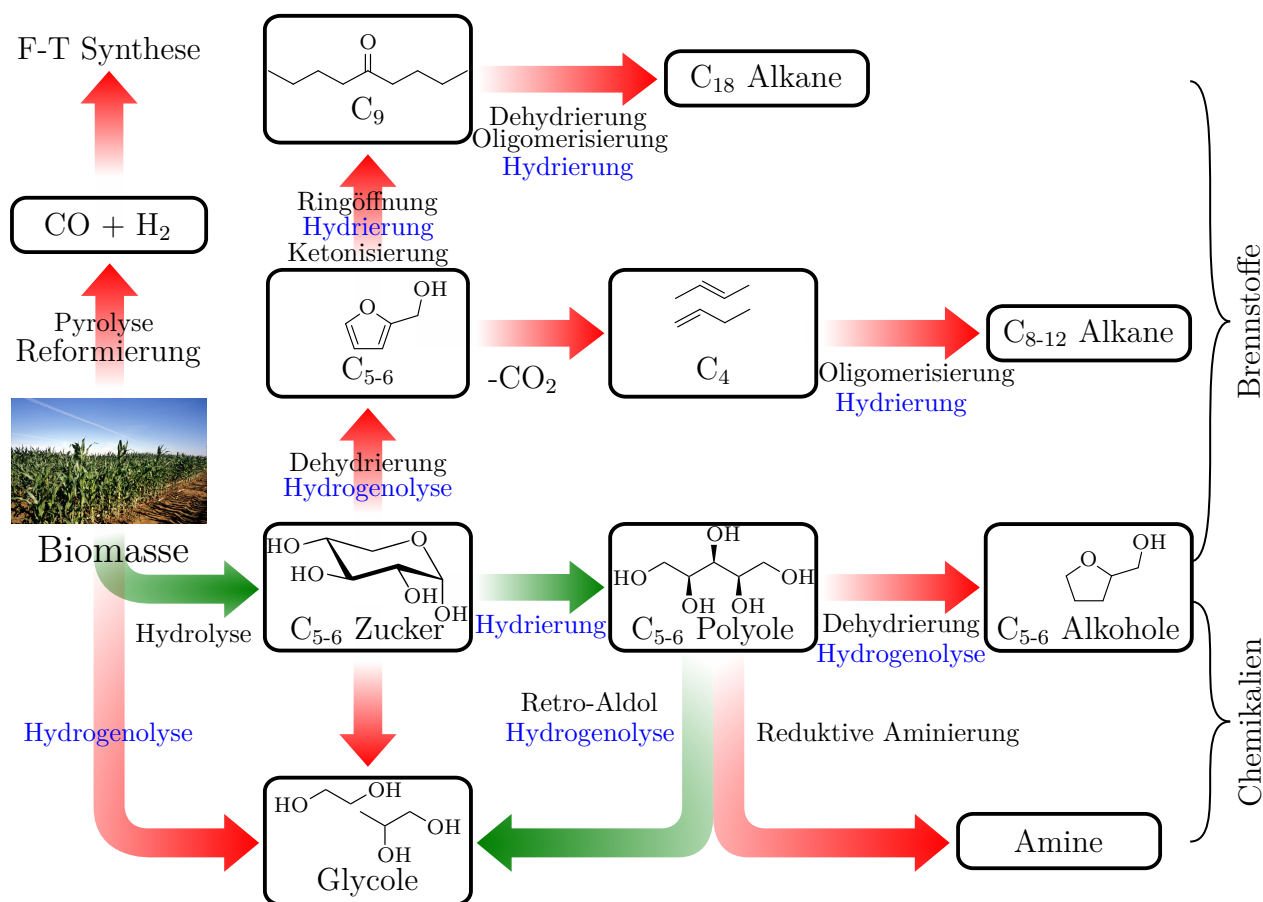


Abbildung 1.1: Katalytische Umsetzung von Biomasse zu Wertprodukten [9].

In vielen Fällen ist es bereits möglich, die petrochemisch erzeugten Chemikalien durch identische Produkte, hergestellt aus Biomasse, zu ersetzen (vgl. Abbildung 1.1). Dennoch wurden im Jahr 2010 nur etwa 3-4 % der Chemikalien aus regenerativen Rohstoffquellen hergestellt. Eine Steigerung des Marktanteiles der aus Biomasse hergestellten Chemikalien und die entsprechende Einsparung großer Mengen an fossilen Ressourcen ist unter günstigen Marktbedingungen jedoch möglich [9, 10].

Bei der Produktion von biobasiertem EG und PG hat sich Glycerin als vielversprechendes Edukt erwiesen, das in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Herstellung von Biodiesel anfällt (100 kg pro Tonne Biodiesel). Da Biodiesel jedoch aus pflanzlichen Fetten und Ölen gewonnen wird (v.a. Rapsöl, Sojaöl und Palmöl), besteht eine Konkurrenzsituation zur Lebensmittelindustrie in Bezug auf die nachhaltige Nutzung der bewirtschafteten Landflächen [11].

In den letzten Jahren hat daher die Umsetzung von erneuerbarer, nicht-essbarer Biomasse, genauer von Lignocellulose, an Bedeutung gewonnen. Diese macht mit einem Anteil von 70 % den Großteil der gesamten weltweiten Biomasseproduktion an Land (geschätzt 170 bis  $200 \times 10^9$  t) aus [12]. Als Anteil von unterschiedlichen Abfallströmen ist Lignocellulose, beispielsweise in der Landwirtschaft, Holzwirtschaft und der Papierindustrie ständig verfügbar. Sie setzt sich hauptsächlich aus den natürlichen Polymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin zusammen, deren Anteil je nach Pflanzenmaterial stark variieren kann (vgl. Abbildung 1.2). Lignin besteht hauptsächlich aus den Phenylpropanoiden Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Aufgrund seiner komplexen Struktur wird es industriell häufig energetisch genutzt. Cellulose besteht aus dem Monomer Glucose und wird neben der Papierherstellung auch in der chemischen Industrie (z.B. als Lebensmittelzusatzstoff) eingesetzt. Hemicellulose besteht aus verschiedensten Monomeren (Pentosen, Hexosen, Uronsäuren und Desoxyhexosen), wobei die Pentose Xylose den größten Anteil ausmacht. Durch Hydrolyse können die Polysaccharide Cellulose und Hemicellulose zu den Monosacchariden Glucose und Xylose depolymerisiert werden. Die Hydrierung zu dem jeweiligen Zuckeralkohol (Sorbitol und Xylitol) ist nachfolgend möglich. Diese können wiederum in wässriger Lösung und unter basischen Bedingungen zu Ethylenglycol und Propylenglycol umgesetzt werden (vgl. Abbildung 1.2) [13]. Der Vorteil dieses Verfahrens, im Vergleich zu der direkten Umsetzung der Monosaccharide zu den Glycolen, liegt in der individuellen Anpassung der Katalysatoren und Reaktionsbedingungen für jeden einzelnen Prozessschritt. Dadurch können höhere Selektivitäten zu den beiden Glycolen erzielt werden.

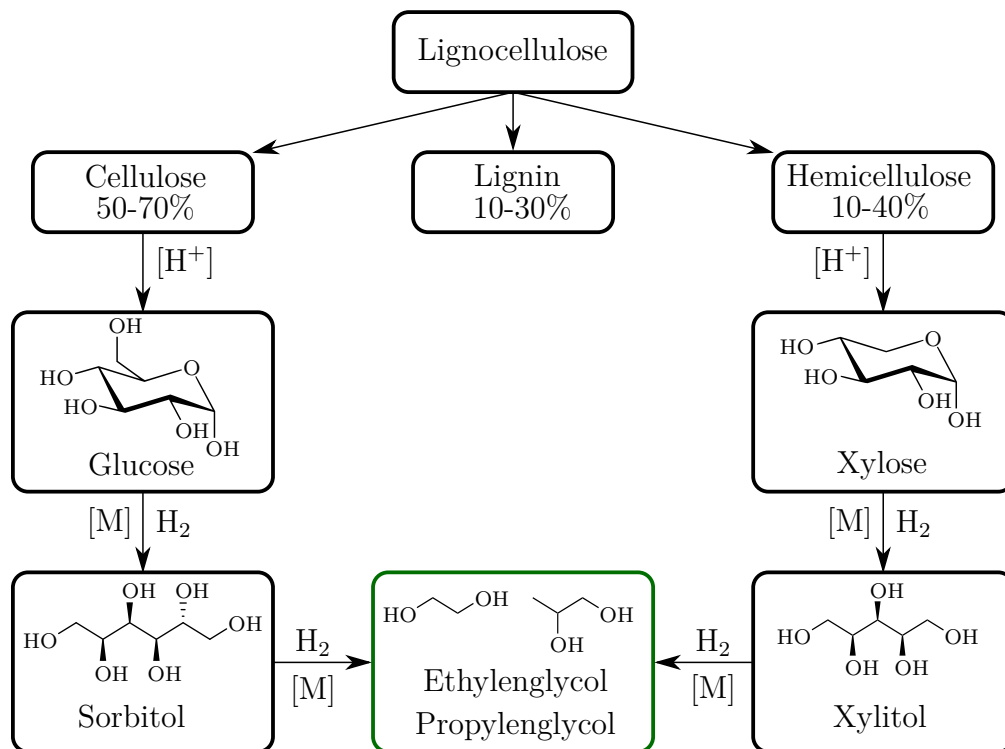


Abbildung 1.2: Zusammensetzung von Lignocellulose und Umsetzung zu Glycolen [14].

Bezugnehmend auf die Optimierung der einzelnen Prozessschritte ist es das Ziel dieser Arbeit, ein Verfahren zur Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung zu Ethylenglycol und Propylenglycol zu entwickeln. Dabei sind die Festlegung der Reaktionsbedingungen und die Entwicklung geeigneter Analysemethoden für die komplexe Produktmischung sowie die Beurteilung des Einflusses des Co-Katalysators (feste Base) auf das Reaktionsgeschehen Gegenstand der Arbeit. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik werden systematische Versuche bei variablen Eingangskonzentrationen sowie Temperaturen und Drücken an einem pulverförmigen Hydrierkatalysator in einem Rührkesselreaktor durchgeführt. Aufbauend auf den Ergebnissen sollen verschiedene technische Reaktoren ausgelegt, modelliert und vergleichend dargestellt werden. Dazu gehören der absatzweise und der kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor, die Rührkesselkaskade und die Strahlschlaufenreaktoren mit interner und externer Rückführung als Beispiele für Suspensionsreaktoren, sowie der Rieselbettreaktor und der Monolithreaktor als Beispiele für eine Festbettanordnung des Katalysators. Abschließend soll, basierend auf den Messdaten und den erstellten Reaktormodellen, die Auswahl eines geeigneten Reaktors für die großindustrielle Umsetzung von Xylitol zu den Wertprodukten EG und PG erfolgen.

## **2 Stand der Technik**

### **2.1 Wertprodukte der Hydrogenolyse von Hemicellulose**

#### **Zuckern**

Bei der Umsetzung von Hemicellulose Zuckern entstehen die Wertprodukten Ethylenglycol und Propylenglycol, die bedeutende industrielle Großchemikalien darstellen. Sie finden besonders in der chemischen und pharmazeutischen sowie der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie Anwendung [4, 6]. Daneben werden signifikante Mengen des Nebenproduktes Milchsäure (Racemat) und geringe Mengen des Zwischenproduktes Glycerin gebildet, die ebenfalls weitreichend industriell genutzt werden [15, 16].

#### **2.1.1 Verwendung der Wertprodukte**

##### **Ethylenglycol**

Ethylenglycol wird heutzutage hauptsächlich als wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Polyethylenterephthalat verwendet, das z.B. zu Polyesterfasern und -folien sowie recycelbaren Flaschen und anderen Verbrauchsmaterialien verarbeitet werden kann (ca. 87 %). Daneben wird EG auch als Hauptbestandteil frostsicherer Kühlflüssigkeiten in der Kraftfahrzeug- und der Flugzeugindustrie verwendet (ca. 7 %). Weiterhin findet es Anwendung als Lösungsmittel für synthetische Harze und Cellulosefarben sowie als Füllmittel für Hydraulik- und Bremssysteme, als Weichmacher bei der Herstellung von Cellophan, als Elektrolyt in Kondensatoren und als Großraumdesinfektionsmittel. EG wird in unterschiedlichen Konzentrationen auch in Kosmetika, Schmiermitteln, Antischaummitteln, Tinten, Heizbadflüssigkeiten und in Lösemitteln für Fruchtgeschmackstoffe eingesetzt. Im Jahr 2017 wurden weltweit 26,8 Mio. Tonnen EG hergestellt, wobei der mittlere Preis der Jahre 2007 bis 2017 pro Tonne 1060 US\$ betrug. Mit einem geschätzten jährlichen Wachstum von 3,7 % wird der weltweite Umsatz für EG bis zum Jahr 2022 voraussichtlich 31,0 Milliarden Dollar betragen [1, 4].

##### **Propylenglycol**

Heutzutage wird Propylenglycol großteils zur Herstellung von ungesättigten Polyesterharzen und duroplastischen Verbundwerkstoffen verwendet (ca. 41 %). In der Lebensmittelindustrie wird es

als Träger für Aromastoffe und bei der Herstellung von Kaugummi eingesetzt. Außerdem wird es als Hilfsstoff bei der Synthese von pharmazeutischen Produkten und als Lösungsmittel in der Kosmetikindustrie verwendet. PG wird zudem in Diskotheken, Theater- oder Fernsehproduktionen benötigt, um künstlichen Rauch oder Nebel zu erzeugen. In der Tabakindustrie wird es eingesetzt, um Zigaretten feucht zu halten. Eine wachsende Anwendung ist weiterhin der Einsatz von PG als Enteisungs- und Frostschutzmittel sowie als Bremsflüssigkeit für Autos. Im Jahr 2016 wurden weltweit 1,9 Mio. Tonnen PG hergestellt, wobei der mittlere Verkaufspreis der Jahre 2006 bis 2016 pro Tonne 2150 US\$ betrug. Bis zum Jahr 2021 wird der weltweite Umsatz an Propylenglycol voraussichtlich 0,3 Milliarden Dollar betragen (jährliches Marktwachstum: 2,5 %) [2, 6].

### 2.1.2 Großtechnische Herstellung der Wertprodukte

Die Großchemikalien Ethylen- und Propylenglycol werden heutzutage überwiegend mittels erdölbasierter Verfahren synthetisiert. Daneben haben sich auch Prozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe etabliert. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die bestehenden industriellen Produktionsverfahren gegeben.

#### Ethylenglycol

Ethylenglycol wird heutzutage überwiegend klassisch durch Oxidation von erdölbasiertem Ethen und Hydrolyse des entstehenden Epoxides hergestellt. Optimierungen dieser Prozessführung bieten beispielsweise der von der Firma Shell Global Solutions entwickelte OMEGA-Prozess und das von der Firma Dow Chemical entwickelten METEOR-Verfahren. Weitere Produktionsanlagen arbeiten mit der CTEG Technologie (Japan Ube Industries, Ltd.). Die Herstellung von Ethylenoxid basierend auf dem 1859 von Wurtz entwickelten Chlorhydrin-Prozess wird heutzutage industriell nicht mehr durchgeführt. Ebenfalls etabliert haben sich Prozesse zur Synthese von EG auf Basis von Biomasse (Greencol Taiwan (Toyota)) [1]. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Methoden der Herstellung von Ethylenglycol zusammengefasst.

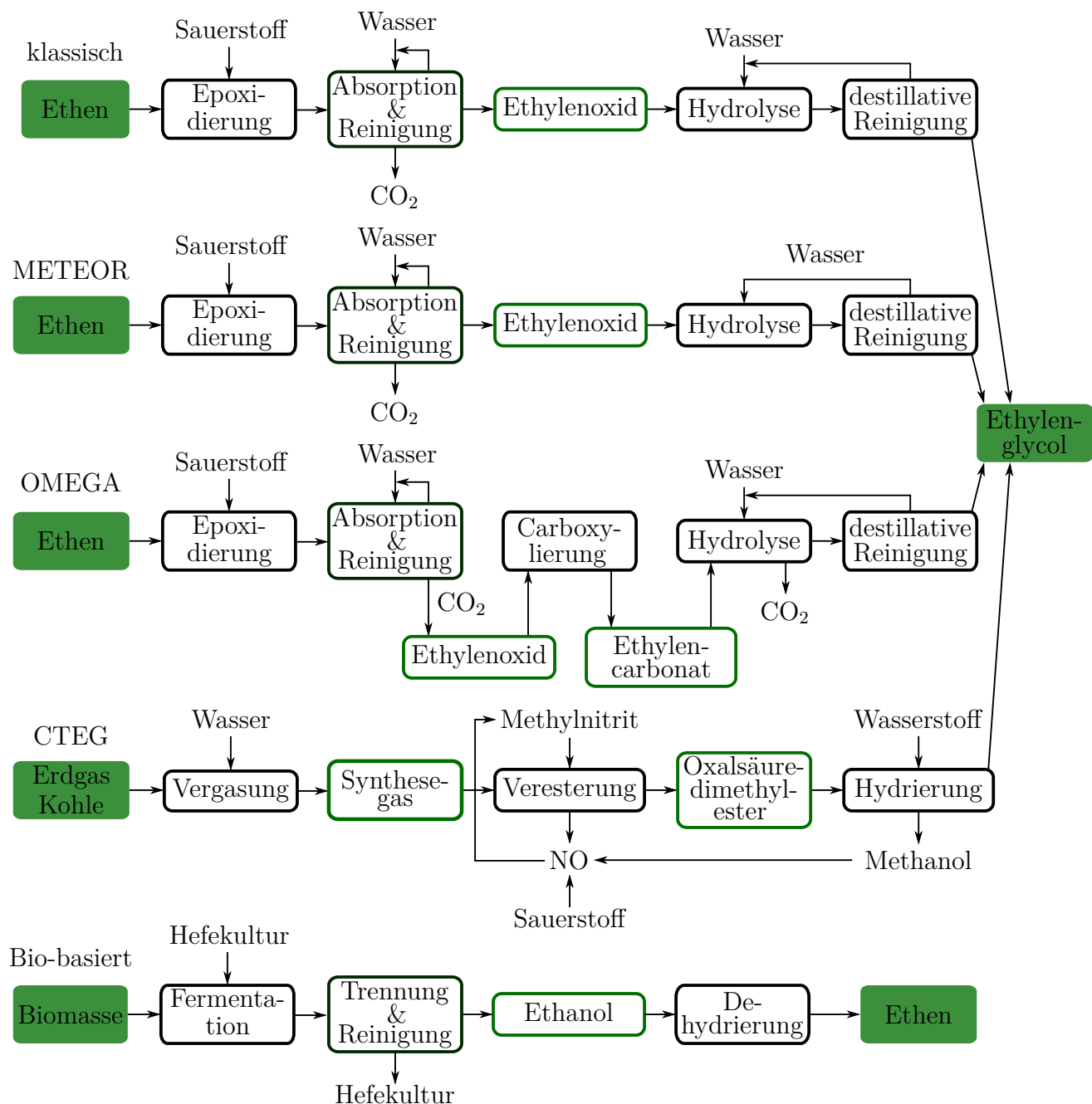


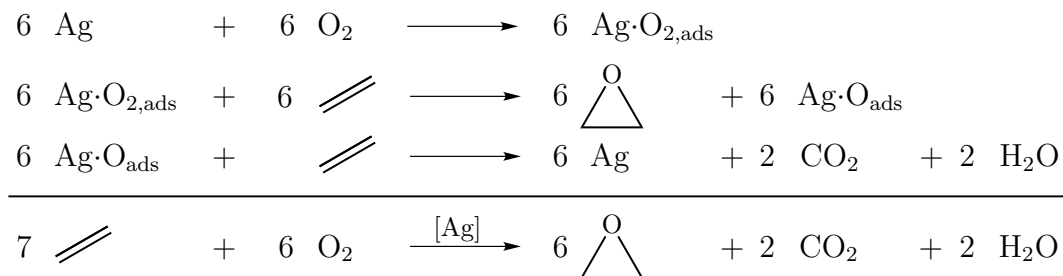
Abbildung 2.1: Zusammenfassung der industriellen Herstellungsverfahren von Ethylenglycol.

Das zweistufige klassische Verfahren machte im Jahr 2017 einen Anteil von ca. 75% der weltweiten Kapazität zur Produktion von Ethylenglycol aus [1]. Im ersten Schritt dieses Verfahrens wird Ethylen bei einer Temperatur von 200 °C bis 300 °C und einem Druck von 10 bar bis 30 bar in Rohrbündelreaktoren an einem fest angeordneten Silberkatalysator (z.B. in Form von Kugeln oder Ringen) zu Ethylenoxid (EO) umgesetzt. Weiterhin entstehen bei diesem Prozessschritt CO<sub>2</sub> und Wasser, sowie Spuren von Acetaldehyd und Formaldehyd. Die Abtrennung dieser unerwünschten Nebenprodukte erfolgt in nachgeschalteten Absorbern und Destillationskolonnen, wobei das EO als wässrige konzentrierte Lösung anfällt. In der zweiten Prozessstufe erfolgt nach Zugabe von Wasser bei 200 °C die thermische Hydrolyse zu Ethylenglycol in Abwesenheit eines

Katalysators. Hierbei entstehen zusätzlich Diethylenglycol, Triethylenglycol und Polyethylenglycol, die in nachfolgenden Kolonnen destillativ abgetrennt werden müssen [3, 4]. Die gewonnene Ausbeute an EG beträgt bei diesem Verfahren etwa 76 Gew.-% [17].

Eine Verbesserung des konventionellen Verfahrens zur Herstellung von EG ist der zweistufige METEOR-Prozess der Firmen Dow Chemicals und Union Carbide. Dieser besaß im Jahr 2017 einen Anteil von ca. 10 % an der weltweiten EG-Produktionskapazität [1]. Die Umsetzung des Ethylens zu Ethylenoxid erfolgt dabei analog zum klassischen Verfahren. Statt der fünf Prozessschritte, die beim klassischen Verfahren zur Aufreinigung des Ethylenoxides benötigt werden, werden beim METEOR-Verfahren nur zwei Trennschritte durchgeführt. Dadurch fällt Ethylenoxid in stark verdünnter wässriger Lösung an, sodass bei der nachfolgenden Hydrolyse kein zusätzliches Wasser benötigt wird. Die Hydrolyse des EO zu EG erfolgt dann bei 170 °C bis 270 °C und Drücken von 2 bar bis 98 bar an einem fest angeordneten Katalysator (z.B. Mg/Al Hydrotalcit, metallbeladene Zeolithe oder Metallphosphate). Bei der nachfolgenden Aufreinigung des Ethylenglycols werden nur drei statt der im klassischen Verfahren verwendeten fünf Destillationskolonnen eingesetzt [18]. Durch diese Maßnahmen kann die Anlagengröße im Vergleich zum klassischen Verfahren um bis zu 45 % gesenkt werden [19]. Die mit dem METEOR-Verfahren gewonnene Ausbeute an EG beträgt etwa 80 Gew.-% [17].

### 1. Stufe



### 2. Stufe

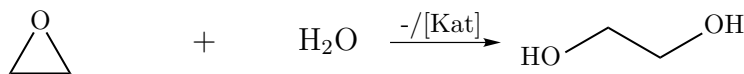
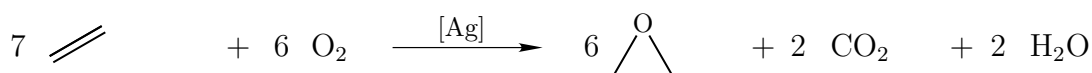


Abbildung 2.2: Herstellung von Ethylenglycol aus Ethen über das klassische Verfahren bzw. den METEOR-Prozess.

Der dreistufigen OMEGA-Prozess der Firma Shell hatte im Jahr 2017 einen Anteil von ca. 10 % an der weltweiten Produktionskapazität des Ethylenglycols [1]. Im Vergleich zum klassischen Verfahren hat der OMEGA-Prozess geringere Kapitalkosten und eine höhere Selektivität zu Mono-Ethylenglycol [17]. Der Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass nach der Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid zunächst die Bildung von Ethylencarbonat erfolgt, bevor dieses zu Ethylenglycol umgesetzt wird. Die Carboxylierung findet an einem Kaliumiodid-Katalysator in

zwei in Reihe geschalteten, kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren statt. Diese werden konstant bei einer Temperatur von ca. 100 °C und einem Druck von 20 bar betrieben. Die nachfolgende Hydrolyse des entstandenen Carbonates zu EG findet ebenfalls in zwei kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren statt, die bei einer Temperatur von ca. 150 °C und einem Druck von 20 bar betrieben werden. Als Katalysator wird hierbei Kaliummolybdat eingesetzt [20]. Die mit diesem Verfahren gewonnene Ausbeute an EG beträgt etwa 85 Gew.-% [17].

### 1. Stufe



### 2. Stufe

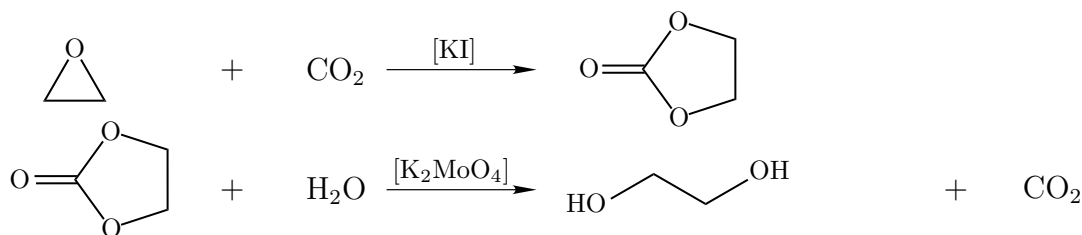
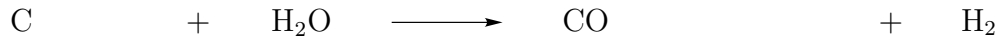


Abbildung 2.3: Herstellung von Ethylenglycol aus Ethen über den OMEGA-Prozess.

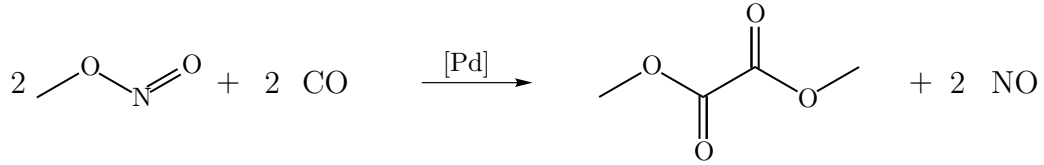
Einen geringen Anteil (ca. 4 %) an der weltweiten Produktionskapazität von Ethylenglycol macht ein vierstufiger Prozess auf Kohlebasis (über Synthesegas und Oxalatester) aus. Dieser wurde von der Firma Japan Ube Industries, Ltd. entwickelt [1]. Im ersten Schritt des Verfahrens wird Erdgas (in Anwesenheit eines Nickelkatalysators) bzw. Kohle bei Temperaturen von 800 °C bis 900 °C und Drücken von 25 bar bis 30 bar mit Wasser zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. In der zweiten Prozessstufe findet eine Gasphasenreaktion zwischen dem entstandenen CO und Methylnitrit bei Temperaturen von 80 °C bis 150 °C und Drücken zwischen 1 bar und 4,9 bar an einem Palladiumkatalysator (Wirbelschichtreaktor) statt. Die dabei entstehende Mischung aus Dimethyloxalat und Stickstoffmonoxid wird in einer Kolonne bei 30 °C bis 60 °C unter Einsatz von Methanol als Schleppmittel aufgetrennt. Im dritten Schritt des Verfahrens findet eine Umsetzung des Stickstoffmonoxides mit Sauerstoff und Methanol statt, sodass Methylnitrit zurückgewonnen wird. Diese Prozessstufe wird in einer Gegenstromkolonne durchgeführt, wobei Sauerstoff und Stickstoff vom Sumpf einströmen, während Methanol vom Kopf der Kolonne eingesprüht wird. In einem vierten Prozessschritt wird Dimethyloxalat unter Wasserstoffüberschuss zu Ethylenglycol umgesetzt. Dieser Gasphasenprozess findet in Anwesenheit eines Cu/Cr/Ba- oder eines Cu/Cr/Zn-basierten Katalysators bei Temperaturen von 180 °C bis 230 °C und Drücken von 10 bar bis 40 bar statt. Die gebildeten Nebenprodukte (z.B. Methylglycolat, Dimethylcarbonat oder 1,2-Butandiol) müssen anschließend in mehreren Kolonnen destillativ abgetrennt werden [21]. Die mit diesem Verfahren gewonnene Ausbeute an EG beträgt etwa 84 Gew.-% [17].



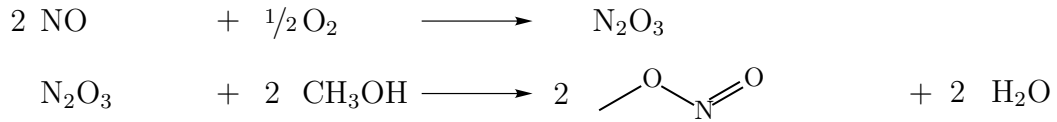
### 1. Stufe



### 2. Stufe



### 3. Stufe



### 4. Stufe

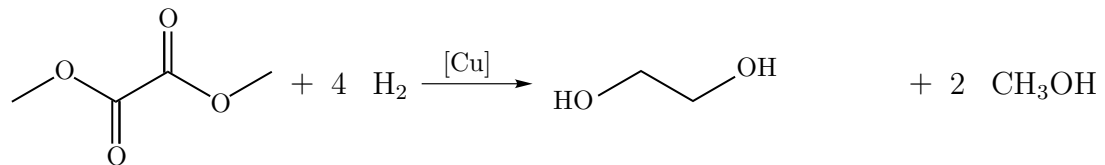
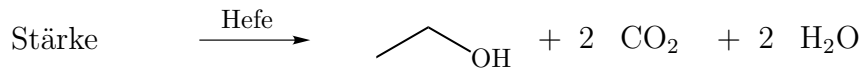


Abbildung 2.4: Herstellung von Ethylenglycol aus Kohle und Erdgas über den CTEG-Prozess.

Nur etwa 1 % der weltweiten Produktionskapazität an Ethylenglycol machen dementsprechend alternative Routen auf Basis nachwachsender Rohstoffe aus [1]. Dies schließt auch die biomassebasierte Produktion von Ethen ein, das in den zuvor beschriebenen Verfahren eingesetzt wird. Hierbei wird Biomasse (d.h. Maisstärke, Weizenstärke oder Zuckerrohr) durch Hefekulturen (meist *Saccharomyces cerevisiae*) fermentativ zu Ethanol umgesetzt. Anschließend erfolgen die Abtrennung der Hefen mittels Zentrifuge und die destillative Aufreinigung des Ethanols [22]. In einem zweiten Prozessschritt wird gasförmiges Ethanol an einem fest angeordneten Katalysator (z.B. aktiviertes Aluminiumoxid) bei Temperaturen von 300 °C bis 500 °C zu Ethen dehydriert [23].

### 1. Stufe



### 2. Stufe



Abbildung 2.5: Herstellung von Ethen aus Biomasse.

## Propylenglycol

Industriell wird Propylenglycol heutzutage vorwiegend durch Umsetzung von Propen zu Propylenoxid (PO) und nachfolgende Hydrolyse, d.h. aus fossilen Rohstoffen, hergestellt (Abbildung 2.6).

Die Umsetzung von Propen kann dabei über den Chlorhydrin-Prozess (CHPO) sowie durch Oxidation mit Ethylbenzolphydroperoxid (EBHP), Butylhydroperoxid (TBHP), Cumolhydroperoxid (CHP) oder Wasserstoffperoxid (HPPO) erfolgen [24]. Ein alternativer Syntheseweg auf Basis erneuerbarer Rohstoffe ist der DAVY-Prozess der Johnson Matthey GmbH, bei dem Glycerin als Edukt eingesetzt wird [25].

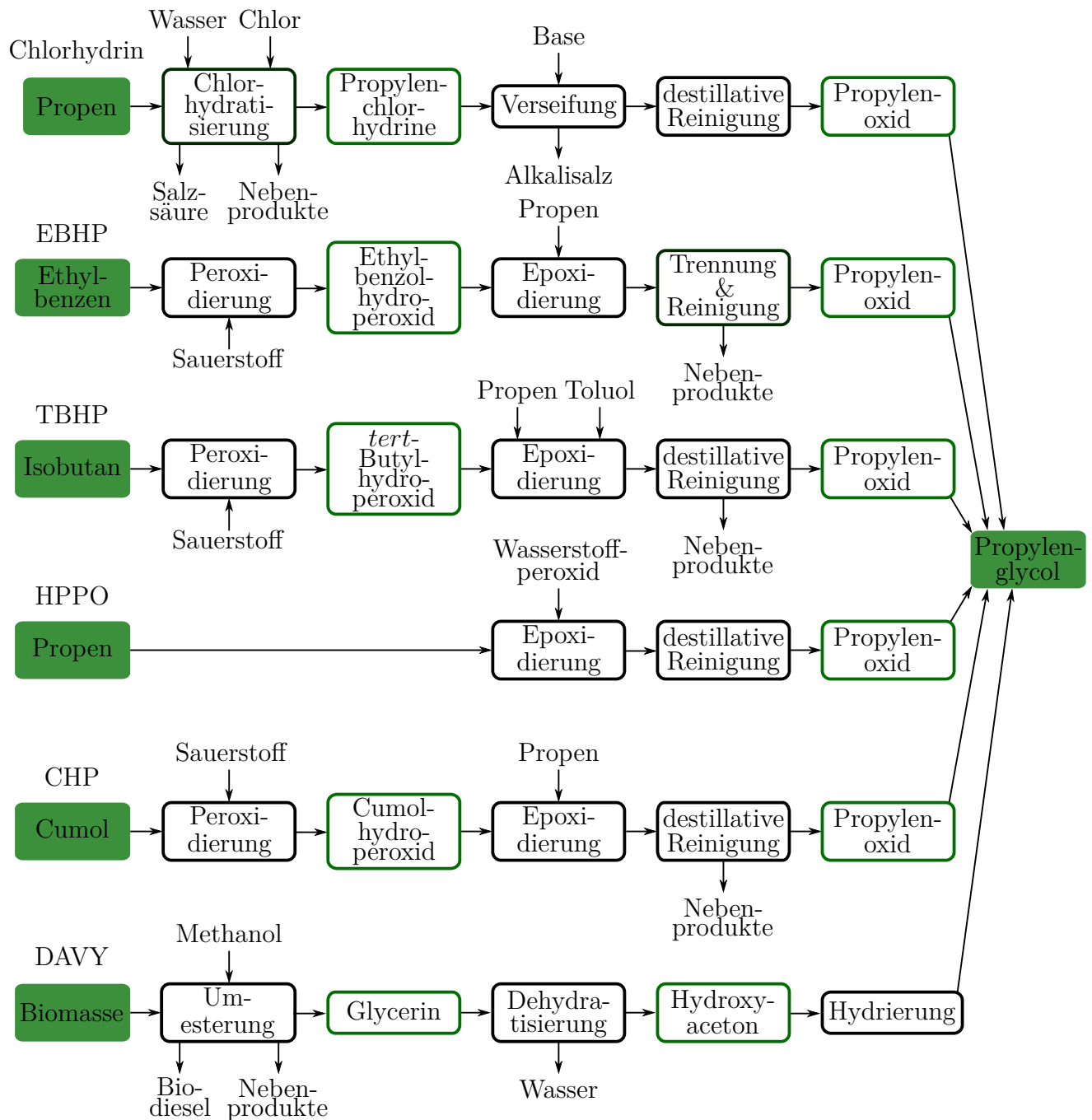
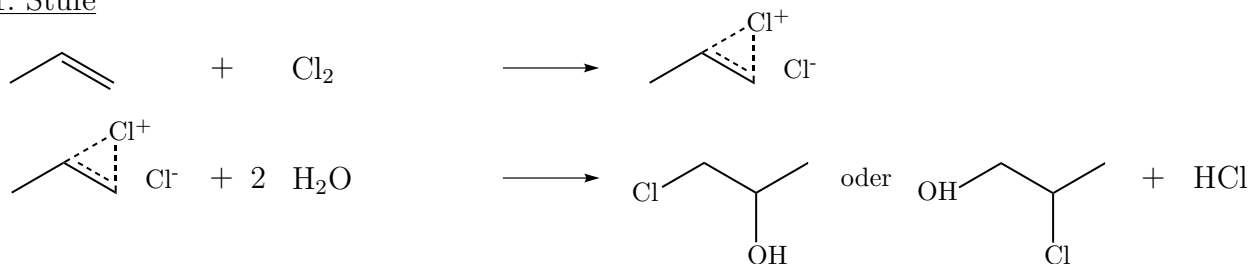


Abbildung 2.6: Zusammenfassung der Herstellungsmethoden von Propylen-glycol.

Propylen-glycol wurde im Jahr 2015 zu ca. 95,5 % aus Propen über das Zwischenprodukt PO synthetisiert [26]. Dieses wiederum wurde im selben Jahr mit einer Kapazität von 41 % über den zweistufigen Chlorhydrin-Prozess gewonnen [24]. In der ersten Stufe des Prozesses werden Propen und Chlor äquimolar in wässriger Lösung vermischt, wodurch ein Propen-

Chloronium-Komplex als Intermediat entsteht. Dieser reagiert bei einer Temperatur von 45 °C bis 90 °C und einem Druck von 1,1 bar bis 1,9 bar mit Wasser zu Salzsäure und einem Isomerengemisch aus 1-Chlor-2-Propanol ( $S \leq 90 \%$ ) und 2-Chlor-1-Propanol ( $S \geq 10 \%$ ). Durch die Exothermie der Reaktion steigt die Temperatur um ca. 20 °C bis 30 °C an. In dieser Prozesstufe können als Nebenprodukte in der Gasphase 1,2-Dichlorpropan, sowie über das Zwischenprodukt Allylchlorid ein Isomerengemisch aus 1,3-Dichlor-2-Propanol und 2,3-Dichlor-1-Propanol entstehen. In der Flüssigphase ist die Produktion von 2,2'-Dichlordiisopropylether möglich. In der zweiten Prozesstufe werden die Propylenchlorhydrine mit einer Base (vorzugsweise Calcium- oder Natriumhydroxid) zu Propylenoxid und dem entsprechenden Alkalisalz umgesetzt. Als Nebenprodukte entsteht hierbei hauptsächlich 1,2-Propandiol sowie in geringen Mengen Epichlorhydrin, 3-Monochlorpropandiol, Glycerin, Propanal, Aceton und Acetol. Diese werden in nachgeschalteten Destillationskolonnen von dem Zielprodukt Propylenoxid abgetrennt [5].

### 1. Stufe



### 2. Stufe

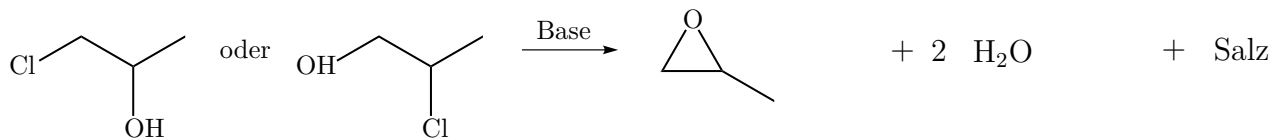
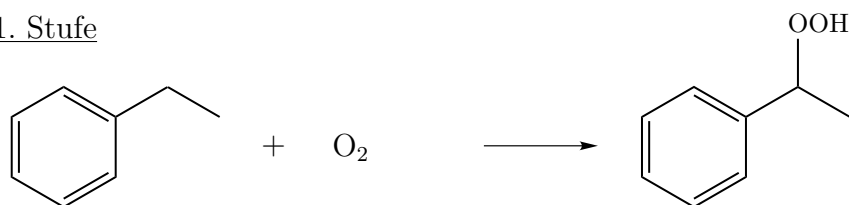


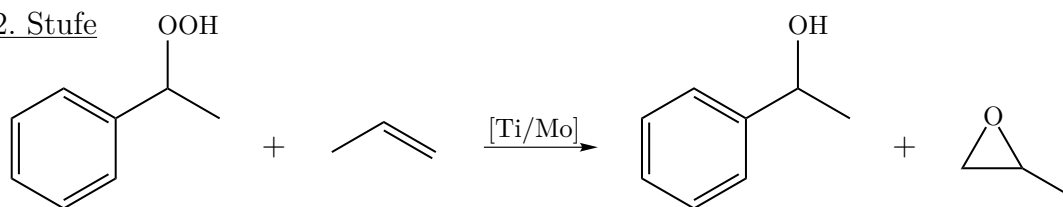
Abbildung 2.7: Herstellung von Propylenoxid über den Chlorhydrin-Prozess.

Im Jahr 2015 machte der EBHP-Prozess, der von Lyondell (ARCO) und Halcon entwickelt wurde, etwa 27 % der weltweiten Produktionskapazität an PO aus [24]. In der ersten Stufe dieses Prozesses wird Ethylbenzen bei 146 °C und 2 bar mit Luft in flüssiger Phase umgesetzt. Aufgrund des vorhandenen Sicherheitsrisikos durch Explosion darf der Anteil des entstehenden Ethylbenzolhydroperoxides 14 Gew.%, bei einem Ethylbenzen-Umsatz von max. 10 %, nicht überschreiten [27]. In der zweiten Prozesstufe wird das EBHP mit Propen bei 100 °C und 35 bar an einem homogenen Molybdän-Katalysator (Halcon) bzw. an einem heterogenen titanbasierten Katalysator (Shell) zu Propylenoxid umgesetzt [28, 29]. Als Nebenprodukte entstehen dabei hauptsächlich  $\alpha$ -Phenylethanol, Acetophenon und Propen, die destillativ vom Zielprodukt abgetrennt werden. Das  $\alpha$ -Phenylethanol wird in einem weiteren Reaktor bei 270 °C und 0,35 bar zu Styrol dehydriert [5, 30].

## 1. Stufe



## 2. Stufe



## 3. Stufe

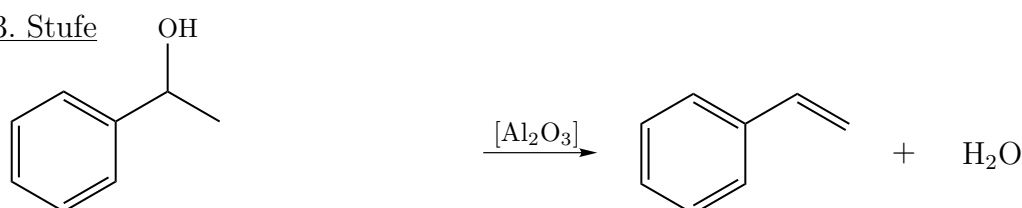
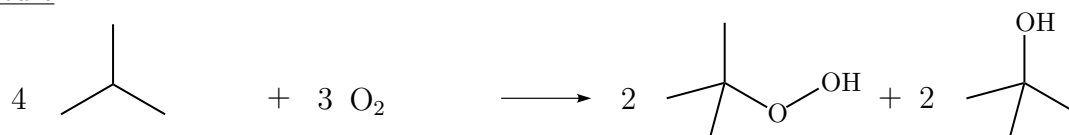


Abbildung 2.8: Herstellung von Propylenoxid über den EBHP-Prozess.

Der von LyondellBasell und Huntsman entwickelte TBHP-Prozess machte im Jahr 2015 etwa 15 % der weltweiten Produktionskapazität an Propylenoxid aus [24]. In der ersten Prozessstufe wird Isobutan (das wiederum durch Isomerisierung von *n*-Butan aus Erdgas gewonnen wird) bei 120 °C bis 140 °C und einem Druck von 25 bar bis 35 bar mit Sauerstoff zu *tert*-Butylhydroperoxid umgesetzt. Dieses zerfällt anteilmäßig zu *tert*-Butylalkohol. Das entstandene Gemisch wird in der zweiten Prozessstufe in Toluol gelöst, zu welchem ein homogener Molybdän-Katalysator und Propen zugefügt werden. In einem ersten Reaktor findet die Umsetzung zu PO bei 110 °C und 40 bar statt. Um eine vollständige Umsetzung des Hydroperoxides zu erzielen, ist ein zweiter Reaktor nachgeschaltet, der bei einer Temperatur von 120 °C betrieben wird. Die Aufreinigung des Propylenoxids erfolgt anschließend destillativ. Der als Nebenprodukt entstandene *tert*-Butylalkohol kann zu Isobutan dehydriert und anschließend mit Methanol zu Methyl-*tert*-butylether umgesetzt werden [5, 31].

## 1. Stufe



## 2. Stufe

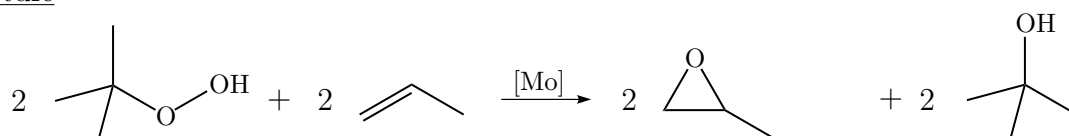


Abbildung 2.9: Herstellung von Propylenoxid über den TBHP-Prozess.

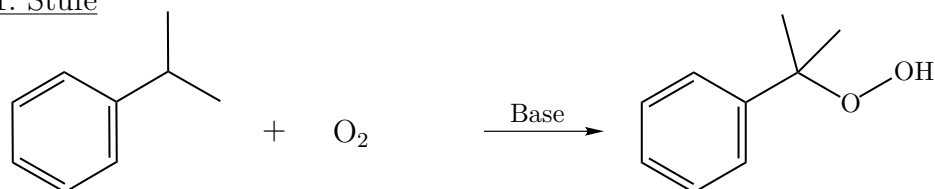
Im Jahr 2000 begannen Evonik und thyssenkrupp Industrial Solutions (ehemals Uhde) die gemeinschaftliche Entwicklung des HPPO-Prozesses und nahmen die erste kommerzielle Anlage im Jahr 2008 in Betrieb. Unabhängig davon gründeten BASF und DOW im Jahr 2003 ein Joint-Venture mit dem Ziel ebenfalls ein PO-Verfahren basierend auf Wasserstoffperoxid zu entwickeln; ihre erste Anlage ging im Jahr 2009 in Betrieb [32]. Der HPPO-Prozess machte im Jahr 2015 etwa 15 % der weltweiten Produktionskapazität an Propylenoxid aus [24]. In diesem Prozess werden Wasserstoffperoxid (30 - 50 Gew.%ige wässrige Lösung) und Propen an einem fest angeordneten Titan-Zeolith-Katalysator bei einer Temperatur von höchstens 60 °C und einem Druck von 15 bar bis 25 bar zu Propylenoxid umgesetzt. Um die Löslichkeit des Propens zu erhöhen wird Methanol als Additiv eingesetzt. Die Aufreinigung des entstandenen Propylenoxids erfolgt destillativ [33, 34].



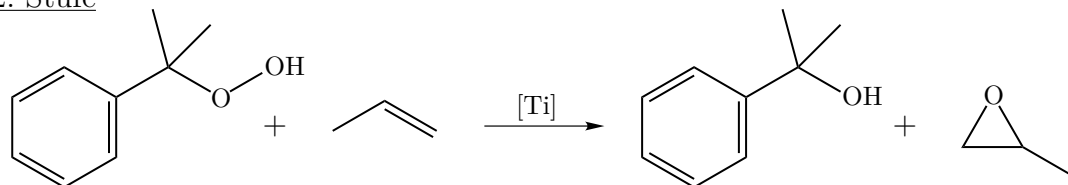
Abbildung 2.10: Herstellung von Propylenoxid über den HPPO-Prozess.

Im Jahr 2006 entwickelte die Firma Sumimoto den CHP-Prozess zur Produktion von Propylenoxid, welcher im Jahr 2015 jedoch nur 2 % der weltweiten Produktionskapazität ausmachte [24, 32]. In der ersten Stufe dieses Prozesses findet zunächst die Autooxidation von Cumol zu Cumolhydroperoxid in Gegenwart von Alkalien sowie bei einer Temperatur von etwa 150 °C und einem Druck von ca. 30 bar statt. Anschließend wird das erhaltene Hydroperoxid mit Propen an einem fest angeordneten Titan-Siliciumdioxid-Katalysator bei einer Temperatur von ca. 60 °C und Drücken zwischen 1 bar und 100 bar zu Propylenoxid und  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzylalkohol umgesetzt. Der erhaltene Alkohol wird nach destillativer Abtrennung durch Hydrogenolyse an einem fest angeordneten Kupfer-Katalysator, einer Temperatur von etwa 180 °C und Drücken zwischen 1 bar und 100 bar regeneriert (Abbildung 2.11) [30, 35].

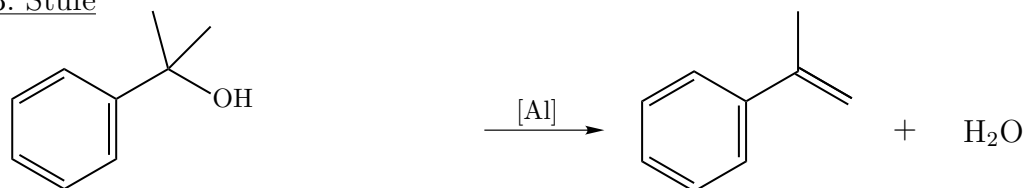
## 1. Stufe



## 2. Stufe



## 3. Stufe



## 4. Stufe

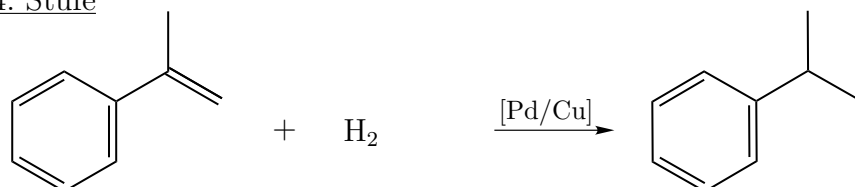


Abbildung 2.11: Herstellung von Propylenoxid über den CHP-Prozess.

Das Zielprodukt Propylenglycol entsteht dann durch Hydrolyse des Propylenoxides bei einem Druck von 20 bar und einer Temperatur von 125 °C. Aufgrund der Exothermie der Reaktion steigt die Temperatur in der Reaktionszone auf bis zu 190 °C an. Durch das gewählte Stoffmengenverhältnis von 1:15 (Propylenoxid:Wasser) wird Propylenglycol mit einer Selektivität von bis zu 90 % gebildet; Diethylenglycol und Triethylenglycol fallen nur in geringen Mengen an. Das überschüssige Wasser wird destillativ abgetrennt, bevor die Separation der verschiedenen Glycole durch Vakuumdestillation erfolgt [6].

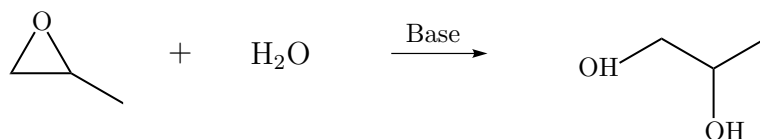
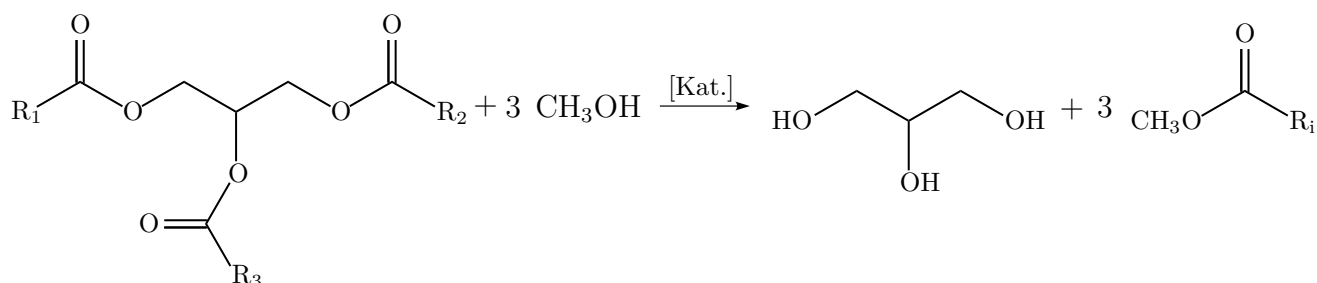


Abbildung 2.12: Umsetzung von Propylenoxid zu Propylenglycol.

Biotechnologisch kann PG über den DAVY-Prozess ausgehend von Glycerin synthetisiert werden, das wiederum zu 90 % aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wird. Es fällt beispielsweise als Nebenprodukt der Biodieselproduktion, d.h. bei der Umesterung pflanzlicher oder tierischer Fette und Öle mit einwertigen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol, an. Das Glycerin wird

zunächst verdampft und mit Wasserstoff in Kontakt gebracht. In einem ersten Reaktor wird das Gemisch an einem fest angeordneten Kupfer-Katalysator bei einer Temperatur von 205 °C bis 220 °C und einem Druck von 5 bar bis 40 bar über das Intermediat Hydroxyaceton zu Propylenglycol umgesetzt ( $U \geq 98 \%$ ). Alternativ können auch Nickel- und Cobalt-Katalysatoren eingesetzt werden. Nachfolgend wird die gasförmige Produktmischung kondensiert und in einen weiteren Reaktor geleitet. Darin wird nicht umgesetztes Hydroxyaceton an einem fest angeordneten Katalysator zu Propylenglycol hydriert. Die Produktmischung, die aus dem Zielprodukt Propylenglycol, entstandenem Wasser sowie aus geringen Mengen an Alkoholen und andere Glycolen besteht, wird anschließend destillativ aufgetrennt. Dabei wird nicht umgesetztes Glycerin zurückgeführt [25, 36].

### 1. Stufe



### 2. Stufe

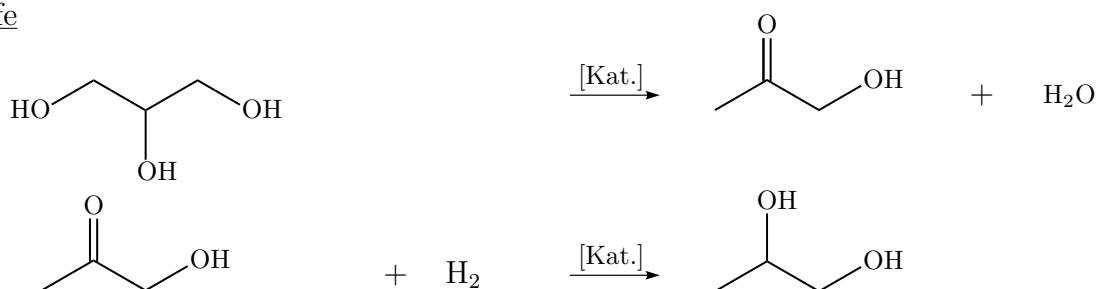


Abbildung 2.13: Herstellung von Propylenglycol über den Davy-Prozess.

## 2.1.3 Biomassebasierte Herstellung der Wertprodukte

Neben den industriell etablierten Verfahren zur Produktion von Ethylen- und Propylenglycol werden sowohl in der Patentliteratur als auch in der wissenschaftlichen Literatur verschiedene Prozesse ausgehend von lignocellulosehaltiger Biomasse beschrieben. Dabei stellt nicht nur die Lignocellulose selbst, sondern auch die Polysaccharide Cellulose und Hemicellulose sowie die Monosaccharide Glucose und Xylose vielversprechende Ausgangsmaterialien dar. Neben den sogenannten “One-Pot-Verfahren”, bei denen mehrere Reaktionen wie Hydrolyse, Hydrierung und Hydrogenolyse simultan ablaufen, werden auch sequentielle Reaktionsführungen diskutiert (vgl. Abbildung 2.14). Durch die Optimierung jedes einzelnen dieser Prozessschritte bezüglich der Prozessbedingungen und des eingesetzten Katalysators ist im Vergleich zu “One-Pot-Verfahren”

bei der sequentiellen Reaktionsführung eine höhere Glycol-Selektivität realisierbar [37]. Neben der Auswahl eines geeigneten Katalysators und der Prozessparameter müssen jedoch auch die Vorbehandlung der Edukt-Lösung, die Aufarbeitung der Produkt-Lösung sowie vor allem die Auswahl eines geeigneten Reaktorkonzeptes und die Wahl der optimalen Reaktionsführung vorgenommen werden. Die Entwicklung und Umsetzung eines industriell realisierbaren und gleichzeitig wirtschaftlichen Verfahrens stellt die Forscher und Entwickler demnach vor ständige Herausforderungen.

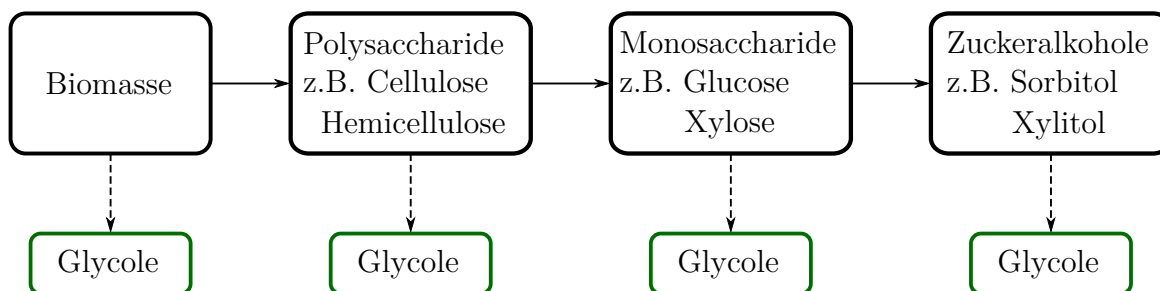


Abbildung 2.14: Mögliche Reaktionspfade zur Produktion der Glycole aus Biomasse [14].

Eine erste patentrechtliche Veröffentlichung zur Umsetzung von Polysacchariden zu den Glycolen stammt aus dem Jahr 1933 und wurde von E.I. Du Pont de Nemours and Co. eingereicht. Darin wurden die einzelnen Prozessschritte der Umsetzung von Polysacchariden zu Ethylen- und Propylenglycol, d.h. die Hydrolyse zu Monosacchariden, die Hydrierung zu Zuckeralkoholen und die Hydrogenolyse zu den Glycolen, unter basischen Bedingungen beschrieben. Ebenso wurde die Aufreinigung des Produktstromes durch die Extraktion der Verunreinigungen mit Hilfe eines Lösungsmittels patentrechtlich geschützt [38]. Im Jahr 1938 machte die Association of American Soap & Glycerin Producers in ihrem Patent die Notwendigkeit der Vorbehandlung von Rohzucker-Lösungen, die aus der Umsetzung von Biomasse erhalten werden, deutlich. Damit keine Deaktivierung des im Prozess eingesetzten Hydrierkatalysators stattfindet, ist eine vorherige Dechlorierung der Zucker-Lösung und ihre Kontaktierung mit einem Adsorbens notwendig [39].

Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche Versuche unternommen einen besonders effizienten Katalysator zu entwickeln, mit dem es möglich ist die Glycole aus den genannten Ausgangsmaterialien (Biomasse, Polysaccharide oder Monosaccharide) mit hoher Selektivität zu synthetisieren. Beispielsweise patentierte Bottoms im Jahr 1943 die Umsetzung von reinem Zuckersaft (überwiegend Saccharose) unter sauren Reaktionsbedingungen über die Zwischenstufe der Pentitole und Hexitole zu Ethylen- und Propylenglycol [40]. Die Umsetzung von Poly- und Monosacchariden in wässriger oder methanolischer Lösung unter Zugabe von Calciumfluorid und Kupferoxid wurde dagegen im Jahr 1945 von der Commercial Solvents Corporation beschrieben [41].

Im Jahr 1984 patentierte die Ethyl Corporation ein zweistufiges Verfahren zur Produktion



von Ethylen- und Propylenglycol aus Kohlenhydraten. In der ersten Stufe wird dabei das Kohlenhydrat unter neutralen oder sauren Bedingungen zum Zuckeralkohol umgesetzt. In der zweiten Stufe findet dann die Umsetzung an einem schwefeldotierten Ruthenium-Katalysator unter basischen Bedingungen statt [42]. Die Umsetzung von wässriger Saccharose-Lösung zu den Glycolen an einem Co/Cu/Mn-Katalysator im basischen Milieu wurde 8 Jahre später (1992) von der BASF Aktiengesellschaft in einem Patent geschützt [43]. In den Jahren 2001 und 2002 veröffentlichte das Batelle Memorial Institute Patente, in denen die Umsetzung von C<sub>5</sub>-Zuckern und Zuckeralkoholen zu den Glycolen, an einem Rhenium und Nickel enthaltenden multimetallischen Katalysator, unter basischen Bedingungen beschrieben wird. Die Untersuchungen wurden dabei sowohl in einem absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor, als auch in einem Riesebettreaktor durchgeführt [44, 45].

In den Jahren 2011 und 2012 veröffentlichte das Dalian Institute of Chemical Physics mehrere Patente, in denen sowohl die Umsetzung verschiedener Poly- und Monosaccharide als auch die von Biomasse an unterschiedlichen Katalysatoren beschrieben wird. Die Reaktionen können dabei in verschiedenen Reaktoren, wie z.B. im absatzweise, im halbkontinuierlich und im kontinuierlich betriebenen Rührkessel sowie im Festbettreaktor und im Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor durchgeführt werden. Auch die Vorbehandlung der Biomasse beispielsweise durch Steam Explosion wird beschrieben [46–50]. Die Honeywell UOP LLC patentierte im Jahr 2011 ein zweistufiges Verfahren zur Umsetzung von Sacchariden zu den Glycolen in absatzweise oder kontinuierlich betriebenen Reaktoren. Auch die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials in einer zusätzlichen Prozessstufe ist vorgesehen [51].

Im Jahr 2012 patentierte die Shell Oil Company einen mehrstufigen Prozess zur Co-Produktion von Ethylen- und Propylenglycol sowie Mono-Oxygenaten. In der ersten Prozessstufe wird die Biomasse zunächst vorbehandelt, sodass eine wässrige Kohlenhydrat-Lösung entsteht, die in der zweiten Prozessstufe an einem Hydrierkatalysator umgesetzt wird. Mögliche Reaktorkonzepte sind hierbei der Rührkessel sowie andere Reaktorkonzepte die absatzweise, halbkontinuierlich und kontinuierlich sowohl einzeln oder auch als Kaskade betrieben werden können. Die Kohlenhydrat-Lösung wird anschließend an einem Hydrierkatalysator zu den Glycolen und in einer dritten Prozessstufe teilweise zu den Oxygenaten umgesetzt. Die Trennung dieser Produkte erfolgt abschließend in einem Entspannungsverdampfer [52].

Die Shell Internationale Research Maatschappij B.V. patentierte im Jahr 2014 die einstufige Umsetzung von Sacchariden zu den Glycolen unter Verwendung verschiedener Katalysatoren und bei verschiedenen Fahrweisen des eingesetzten Reaktors. Im ersten Fall wird eine definierte Menge des Ausgangsmaterials in den Reaktor vorgelegt und bis zu einem Umsatz von 90 % hydriert. Nachfolgend wird der Reaktor kontinuierlich betrieben, wobei frisches Edukt zudosiert

und Produkt entnommen wird. Im zweiten Fall wird der Reaktor halbkontinuierlich betrieben, wobei über die Reaktionsdauer neues Edukt zu der Reaktionslösung dosiert wird. Im dritten Fall wird der Reaktor kontinuierlich betrieben [53].

Ein Jahr später (2015) patentierte das Dalian Institute of Chemical Physics einen Prozess zur Umsetzung von Sacchariden zu Ethylenglycol unter sauren Reaktionsbedingungen. Dabei werden Katalysatoren eingesetzt, die Wolfram und Molybdän sowie Übergangsmetalle der 8., 9. und/oder 10. Gruppe enthalten. Die Vorbehandlung der verwendeten Biomasse zur Erzeugung der Saccharid-Lösung wird ebenfalls beschrieben [54]. Die Biochemtex S.P.A. schützte im selben Jahr patentrechtlich einen kontinuierlichen Prozess, in welchem die Glycole aus Monosacchariden ( $C_5$ - und  $C_6$ -Zuckern) über die Zwischenstufe der entsprechenden Zuckeralkohole erzeugt werden [55].

Ebenfalls im Jahr 2015 veröffentlichte das Iowa Corn Promotion Board ein Patent, in dem die kontinuierliche Umsetzung von Kohlenhydraten über Aldosen/Ketosen als Zwischenprodukt zu Ethylenglycol und Propylenglycol in mehreren Reaktionszonen beschrieben wird. Mögliche Reaktorkonzepte sind dabei die Blasensäule, der Rieselbettreaktor oder der kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor. In der ersten Reaktionszone findet die Umsetzung zu Aldehyden statt und in der dritten Reaktionszone die Bildung der Glycole. Die zweite Reaktionszone bildet einen fließenden Übergang zwischen diesen beiden Katalysatorsystemen [56].

Im Jahr 2016 patentierte die Shell Oil Company einen Prozess zur Umsetzung von Sacchariden zu den Glycolen in einem Rohrreaktor. Die Temperierung des Reaktors erfolgt hierbei über einen Wärmetauscher [57]. Das Avantium Knowledge Centre B.V. publizierte im selben Jahr Patente zur Umsetzung von Kohlenhydraten zu Ethylenglycol sowie Propylen- und Butylenglycol als Nebenprodukte. Dabei werden Katalysatoren verwendet, die Wolfram und Elemente der 8., 9. und/oder 10. Nebengruppe enthalten. Die eingesetzten Reaktionsführungen sind identisch zu denen in WO 2014/161852 A1. Es können Suspensionsreaktoren wie z.B. Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor bzw. absatzweise, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren verwendet werden [58]. Der Einsatz eines kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors wird dabei besonders bevorzugt wobei eine periodische Zudosierung des Wolframs möglich ist [59]. Das entstehende Butylenglycol kann mit Hilfe eines Schleppmittels über azeotrope Destillation vom restlichen Produktstrom abgetrennt werden [60]. Weiterhin wurde ein Patent veröffentlicht in dem der Einsatz von Katalysatoren beschrieben wird, die Edelmetalle und Wolfram enthalten. Mögliche Reaktorkonzepte sind hierbei der Rührkesselreaktor für den absatzweisen, kontinuierlichen und halbkontinuierlichen Betrieb sowie der Rieselbettreaktor, der Dreiphasen-Wirbelschichtreaktor und der Rohrreaktor [61].

Die Shell Oil Company veröffentlichte im Jahr 2017 ein Patent, das die Umsetzung von Li-

gnocellulose und/oder Monosacchariden zu den Glycolen unter Verwendung einer internen Wasserstoffquelle beschreibt. Die Reaktion kann hierbei auch in mehreren Reaktionszonen durchgeführt werden [62]. Weiterhin wurde von der Shell Oil Company ein Patent veröffentlicht, das die Umsetzung von Kohlenhydraten zu Ethylen- und Propylenglycol in einer Serienschaltung von zwei Reaktoren beschreibt. Die Reaktoren können hierbei sowohl kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren, Rohrreaktoren, Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren, Strahlschlaufenreaktoren oder auch Blasensäulen sein. Auch der Einsatz einer Rückführung oder die Anordnung mehrerer Reaktoren in einer Kaskade sind möglich. Im ersten Reaktor finden sowohl die Retro-Aldol-Reaktion als auch die Hydrierreaktionen statt. Die erhaltenen Zwischenprodukte werden dann in einem zweiten Reaktor an einem Hydrierkatalysator zu den Glycolen umgesetzt [63].

Die Shell Internationale Research Maatschappij B.V. und die Shell Oil Company patentierten im Jahr 2017 drei Reaktorkonzepte, in denen die Umsetzung von Sacchariden zu Ethylen- und Propylenglycol durchgeführt werden kann. In allen Fällen wird die Saccharid-Lösung zunächst mit einem homogenen Retro-Aldol-Katalysator gemischt. Der erste Fall betrachtet dann einen kontinuierlich betriebenen Reaktor mit externer Rückführung. Im zweiten Fall werden die Glycole in einem zusätzlichen Reaktor gereinigt und separiert. Der dritte Fall kombiniert die ersten beiden Reaktorkonzepte, sodass für die Umsetzung der Saccharide zwei Reaktoren zur Verfügung stehen. Die genannten Reaktoren können dabei kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren, Dreiphasen-Wirbelschichtreaktoren, Strahlschlaufenreaktoren oder Blasensäulen sein [64].

Im Jahr 2018 patentierten diese Institutionen erneut einen Prozess, bei dem zunächst die Mischung des Eduktstromes (Saccharid-Lösung) mit einem Stoffstrom stattfindet, der aus einem Wolfram-basierten Retro-Aldol-Katalysator und einer Spezies, die ein Alkalimetall enthält, besteht. Dieser Stoffstrom wird anschließend bei pH-Werten unterhalb von 8 an einem Hydrierkatalysator in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor zu den Glycolen umgesetzt. Auch eine Reaktionsführung in zwei Reaktoren ist möglich [65].

Allgemein werden in der Patentliteratur diskontinuierliche, halbkontinuierliche und kontinuierliche Verfahren zur direkten Umsetzung von Alditolen zu den Glycolen, ebenso wie mehrstufige Reaktionsführungen ausgehend von Monosacchariden, Polysacchariden oder sogar Biomasse beschrieben. Die konkrete Relevanz dieser Prozesse wird dabei nicht nur durch die Aktualität mehrerer Patente, sondern auch durch die geplante industrielle Realisierung einiger Synthesewege unterstrichen.

Die Firma Haldor Topsoe aus Dänemark meldete beispielsweise im Jahr 2015 ein Patent für einen Prozess zur Synthese von EG aus Zuckern (vorzugsweise aus Glucose) an. Hierbei soll der Zucker zunächst zu den C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> Oxygenaten pyrolysiert und die entstehenden Produkte (Glycolaldehyd und Glyoxal) anschließend in der Gasphase zu Ethylenglycol hydriert werden

( $Y_{EG} = 79\%$ ) [66]. Die industrielle Umsetzung des Prozesses soll in Kooperation mit dem brasilianischen Unternehmen Braskem bis zum Jahr 2023 erfolgen [67]. Das kanadische Start-Up S2G BioChemicals Inc. meldete im Jahr 2016 ein Patent für die Herstellung von Glycolen aus C<sub>5</sub>-Zuckern und Glycerin an. Bei diesem Prozess werden die Glycole durch Hydrierung und nachfolgende Hydrogenolyse des entstehenden Xylitols hergestellt. Die industrielle Umsetzung dieses Verfahrens, d.h. die Inbetriebnahme einer ersten Anlage in Memphis (USA) ist in Kooperation mit Mondelez International für den Zeitraum von 2019 bis 2020 geplant [68]. Die niederländische Firma Avantium kündigte im April 2019 die Fertigstellung ihrer Pilot-Anlage im Chemie Park Delfzijl (Niederlande) zur Produktion von biobasiertem Ethylenglycol für die zweite Jahreshälfte an. Der Aufbau der Anlage, mit der die Produktion von 10 t/Jahr an Ethylenglycol über ein "One-Pot"-Verfahren ausgehend von Glucose möglich ist, hatte im Juni 2018 begonnen [69, 70].

## 2.2 Einstufige Hydrogenolyse von Xylitol

Bei der biomassebasierten Herstellung von Glycolen sind aufgrund der typischen Reaktionsbedingungen, d.h. hohe Temperatur und hoher Wasserstoff-Druck sowie dem gewählten Lösungsmittel Wasser, eine Vielzahl von Reaktionswegen möglich, die zu einem breiten Produktspektrum führen. Dabei können homogen durch Säure oder Base katalysierte bzw. heterogen durch ein Metall katalysierte Reaktionspfade, sowie temperaturinduzierte Reaktionen auftreten. Bei der Erwärmung von wässrigen Zuckerlösungen (Monosaccharide wie z.B. Xylose) treten beispielsweise bereits ab 100 °C unerwünschte Reaktionen, wie die Bildung von löslichen und unlöslichen Polymeren durch Dehydratisierung oder Isomerisierungsreaktionen, auf. Dagegen sind wässrige Lösungen von Zuckeralkoholen bis zu einer Temperatur von 250°C thermisch stabil und reaktionsträge. Um eine Reaktion zu initiieren sind daher höhere Temperaturen oder der Einsatz geeigneter Katalysatoren notwendig. Aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an die Reaktionsbedingungen der einzelnen Reaktionsschritte ist die Produktion von Ethylen- und Propylenglycol mit möglichst hoher Selektivität, unter gleichzeitiger Gewährleistung einer geringen Nebenproduktbildung, nur bei sequentieller Reaktionsführung möglich. Entsprechend wird nachfolgend ausschließlich die Umsetzung des Zuckeralkohols Xylitol betrachtet.

### 2.2.1 Reaktionsnetzwerk

Das komplexe Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Xylitol ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Die Hydrogenolyse von Xylitol zu den Wertprodukten Ethylen- und Propylenglycol in der wässrigen Phase und in Gegenwart eines heterogenen Katalysators sowie eines homogenen

Co-Katalysators (Base) ist eine mehrstufige Folgereaktion, die über mehrerer Zwischenprodukte verläuft. Im ersten Reaktionsschritt wird Xylitol am Metallkatalysator dehydriert, wobei je nach Hydrierposition Xylose, Xylulose oder 3-Pentulose als Zwischenprodukte entstehen. Durch Lobry de Bruin-Alberda van Ekenstein Transformation (LBE) können diese Monosaccharide ineinander umgewandelt werden. Durch die basekatalysierte Retro-Aldol-Spaltung der C<sub>5</sub>-Zucker werden im Fall von Xylose Glyceraldehyd und Ethandiol (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Spaltung), im Fall von Xylulose Glycolaldehyd und 1-Propen-1,2,3-triol (C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>-Spaltung) sowie im Falle der 3-Pentulose Formaldehyd und 1-Buten-1,2,3,4-Tetrol (C<sub>1</sub>/C<sub>4</sub>-Spaltung) gebildet. Die Position der Keto-Gruppe hat bei diesem Reaktionsschritt Einfluss auf den Ort der C-C-Bindungsspaltung. Durch Hydrierung am Metallkatalysator entstehen je nach Ausgangskomponente Glycerin und Ethylenglycol sowie Methanol und die Tetritole Erythritol und Threitol. Die Tetritole können auch durch metallkatalysierte Dehydrierung und Decarboxylierung des Xylitols entstehen. Durch Hydratisierung des Formaldehydes kann Methandiol in der Reaktionslösung vorhanden sein und durch Oxidation des Glycolaldehydes kann Glycolsäure entstehen. Das Glyceraldehyd kann zu 2-Hydroxyacrylaldehyd dehydriert werden, das im chemischen Gleichgewicht mit Pyruvaldehyd steht. Dieses kann einerseits am Metallkatalysator zu Propylenglycol hydriert und andererseits durch eine Cannizzaro-Reaktion zu Milchsäure disproportioniert werden. Xylitol kann ebenso in seinen beiden isomeren Formen, dem Arabitol und dem Ribitol, vorliegen [71–73].

Zusätzlich zu den dargestellten Reaktionen können weitere Produkte über unterschiedliche Reaktionspfade gebildet werden. An der Oberfläche des Metallkatalysators können beispielsweise auch Dehydrierungen ablaufen. Dadurch ist die Bildung von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren aus den entsprechenden Polyolen möglich. Außerdem können in der vorhandenen Wasserstoffatmosphäre und unter basischen Bedingungen Desoxygenierungen oder die Spaltung der Kohlenstoffbindungen der Polyole stattfinden. Diese Reaktionen laufen über mehrere Dehydrierungs- und Hydrierungsschritte ab. Im ersten Fall ist z.B. die Bildung von Butandiolen aus den Isomeren Erythritol/Threitol möglich. Die C-C-Bindungsspaltung kann wiederum über eine Retro-Aldol-Reaktion oder über eine Decarboxylierung ablaufen, wobei dasselbe Produktspektrum gebildet wird. Beispielsweise ist die Bildung von Ethylenglycol aus Erythritol und Threitol im ersten Fall durch direkte Bindungsspaltung und im zweiten Fall durch Abspaltung von zwei C<sub>1</sub>-Produkten möglich. Durch die Decarboxylierung kann weiterhin Kohlenstoffmonoxid gebildet werden, dass zum Dioxid und mit der festen Base zum Carbonat umgesetzt werden kann.

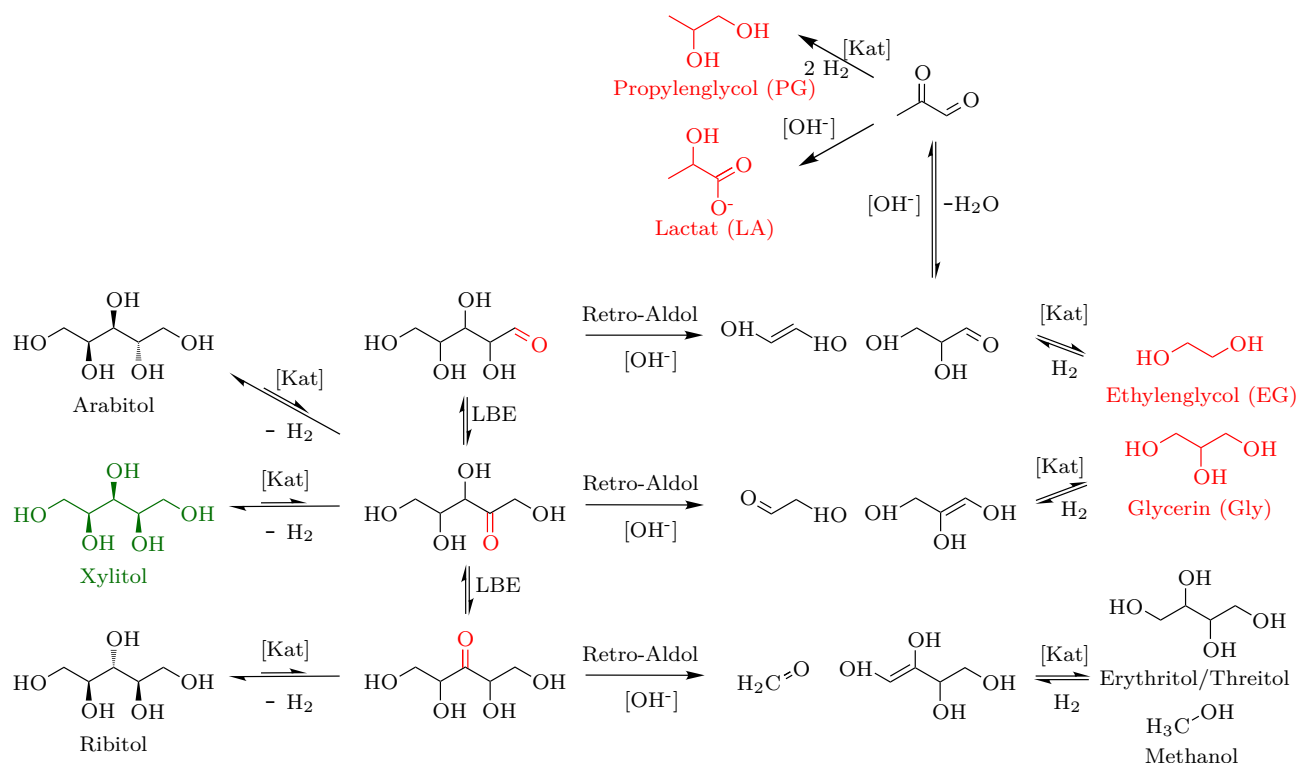


Abbildung 2.15: Netzwerk der Xylitol-Hydrierung [14].

## 2.2.2 Reaktionsbedingungen

Im Gegensatz zu der Vielzahl an unterschiedlichen Literaturquellen, die sich mit der Hydrogenolyse von C<sub>6</sub>-Zuckern und Zuckeralkoholen befassen, ist die Hydrogenolyse von C<sub>5</sub>-Zuckern und Zuckeralkoholen noch nicht weitreichend erforscht. Besonders in Hinblick auf unterschiedliche Reaktorkonzepte, in denen die Umsetzung der Komponenten erfolgen kann, gibt es Forschungsbedarf. Ein Großteil der zur Umsetzung von Xylitol publizierten Literatur befasst sich mit der Hydrogenolyse in wässriger Lösung. Da Wasser ein vergleichsweise reaktives Medium darstellt, muss eine Deaktivierung des Katalysators beispielsweise durch Ligandenaustausch oder Redoxreaktionen verhindert werden. Auch die Ablagerung von polymeren Nebenprodukten auf der Katalysatoroberfläche kann die Aktivität vermindern. Als geeignete Katalysatoren für die Hydrierung in wässrigen Medien haben sich vor allem anorganische Trägerkatalysatoren mit Metallen der 8. Nebengruppe (Fe, Co, Ni) und der Platinmetallgruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) sowie mit Metallegierungen (Ni-Re, Ni-Cu) oder intermetallischen Verbindungen bewährt [74]. Dabei sind jedoch deutliche Unterschiede in den Selektivitäten zu den Wertprodukten vorhanden. Als Trägermaterialien für die Metalle kommen häufig Aktivkohle, Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zeolithe zum Einsatz. Jedoch ist bei den hydrothermalen Reaktionsbedingungen, die für die Herstellung von Glycolen aus Biomasse benötigt werden, die Zersetzung des SiO<sub>2</sub>, die Böhmitbildung bei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie ein Stabilitätsverlust einiger Zeolithe bekannt. Die Stabilität von kohlenstoffbasierten Materialien ist unter diesen Reaktionsbedingungen dagegen

hinreichend gut. Da einige der Reaktionsschritte basenkatalysiert sind, haben auch der pH-Wert der Reaktionslösung und die Art des eingesetzten Co-Katalysators (Base) bzw. der mögliche Einsatz unterschiedlicher Promotoren einen großen Einfluss auf die Produktselektivitäten.

Einen Überblick über die bisherigen Forschungen auf dem Gebiet der Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösungen zeigen die Tabellen 2.1-2.4. Aus den Tabellen geht hervor, dass die aktiven Spezies der Katalysatoren Metalle der Eisen-Platin-Gruppe, Kombinationen dieser Metalle oder Kombinationen mit anderen Metallen wie z.B. Kupfer, Rhenium und Silber sind. Diese sind auf entsprechende Trägermaterialien wie beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Siliciumdioxid aufgebracht. Es wird weiterhin deutlich, dass eine hohe Selektivität zu den Glycolen nur bei Durchführung der Hydrogenolyse im basischen Milieu gewährleistet ist; hierzu eignen sich besonders Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle. In Hinblick auf die Betriebsbedingungen werden Experimente im Temperaturbereich von 160 °C bis 245 °C und im Druckbereich von 14 bar bis 124 bar durchgeführt. Die Konzentration der eingesetzten Xylitol-Lösungen befindet sich in einem Bereich zwischen 3 Gew.% und 25 Gew.%. Der Großteil der Hydrierversuche wird in einem absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor durchgeführt. Daneben gibt es jedoch auch einige Arbeitsgruppen, die Versuche im Festbettreaktor, vorzugsweise betrieben als Rieselbett, durchgeführt haben.

Tabelle 2.1: Reaktionsbedingungen für die Hydrogenolyse von Xylitol zu Ethylen- und Propylenglycol im Rohrreaktor (Patent).

Inhaber	Jahr	Konz./ Gew. %	H <sub>2</sub> -Lsg. / $\frac{n_{H_2}}{n_{Lsg}}$	Katalysator	Verhältnis/ $\frac{g_{Kat}}{g_{Produkt} \cdot h}$	Base	Verhältnis/ $\frac{g_{Base}}{g_{Xyl}}$	Temp. / °C	Druck / bar	S <sub>G</sub> / %	Patent
Batelle	2001	25	5,1	2,5%Ru auf CTC-120	1,2	KOH	0,04	230	90	72,6	[44]
Memorial	2002	20	5,0	2,5%Ni-2,5%Re auf CTC-120	0,175	KOH	0,05	200	124	70,3	[45]
Institute											
Clariant	2015	25	10	11,7%Ni-1%Cu-1,3%Ag auf CNT	0,5	NaOH	0,026	190	120	81,0	[75]
Corporation											
Biochemtex	2015			Ru/Ni/Pt auf Al/Zr/C	0,167	Base	0,033	190	60		[55]
S.P.A.					-0,250		-0,667	-220			

Tabelle 2.2: Reaktionsbedingungen für die Hydrogenolyse von Xylitol zu Ethylen- und Propylenglycol im Rührkesselreaktor (Patente).

Inhaber	Jahr	Konz./ Gew. %	Katalysator	Verhältnis/ $\frac{g_{Kat}}{g_{Xyl}}$	Base	Verhältnis/ $\frac{g_{Base}}{g_{Xyl}}$	Temp. / °C	Druck / bar	S <sub>G</sub> / %	Y <sub>G</sub> / %	Patent
R.R.Bottoms	1943		Ni				235	103,4	85-90		[40]
Batelle	2001	25	5%Ru auf C (PMC)	0,010	KOH	0,040	230	90	57,0		[44]
Memorial		25	60%Ni auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,025	KOH	0,040	230	90	62,1		
Institute	2002	25	2%Ni-2,5%Re auf C	0,096	KOH	0,038	200	83	65,0		[45]
Clariant	2015	25	4,2%Ni-0,3%Cu-1,7%Ag auf CrZr	0,440	NaOH	0,022	210	70	59,0		[75]
Corporation											
Shell Oil	2017		Fe/Co/Ni/Ru/ Rh/Pd/Ir/Pt				250	120			[62]
Company											

Tabelle 2.3: Reaktionsbedingungen für die Hydrogenolyse von Xylitol zu Ethylen- und Propylenglycol im Rohrreaktor (Paper).

Autor	Jahr	Konz./ Gew. %	H <sub>2</sub> -Lsg. / $\frac{n_{H_2}}{n_{Lsg}}$	Katalysator	Verhältnis/ $\frac{g_{Kat}}{g_{Xyl}}$	Base	Verhältnis/ $\frac{g_{Base}}{g_{Xyl}}$	Temp. / °C	Druck / bar	S <sub>EG</sub> / %	S <sub>PG</sub> / %
Zacher et al. [76]	2005	20,4	5	2,5%Ni-2,5%Re auf C	3,3	NaOH	0,05	200	83	34,5	35,8
Aumeau et al. [71]	2014	20	60	2%Ru auf C	1,13	NaOH	0,068	190	60	29,0	28,8
		20	60	2%Ru auf C	1,13	NaOH	0,068	200	60	27,4	31,8



Tabelle 2.4: Reaktionsbedingungen für die Hydrogenolyse von Xylitol zu Ethylen- und Propylenglycol im Rührkesselreaktor (Paper).

Autor	Jahr	Konz./ Gew. %	Katalysator	Verhältnis/ $\frac{\text{gKat}}{\text{gXyl}}$	Base	Verhältnis/ $\frac{\text{gBase}}{\text{gXyl}}$	Temp./ °C	Druck/ bar	$S_{\text{EG}}/$ %	$S_{\text{PG}}/$ %
Montassier et al. [77]	1991	3,3	10%Ru auf C S-gedoped				240	40		68,0
Zacher et al. [76]	2005	20	2,5%Ni-2,5%Re auf C	1,19	NaOH	0,05	200	83	30,4	26,4
Jin et al. [73]	2011	3	Ru-Re auf C		MgO		230	70		56,0
Sun et al. [78]	2011	10	4%Ru auf C	0,005-0,05	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,065-0,098	200	40	32,4	24,9
	2011	10	8%Pt auf C						25,0	23,3
Deutsch et al. [79]	2012	7,6	5%Ru auf C		CaO	0,295	240	100	23,0	20,0
Jin et al. [73]	2012	3	Cu-CaO auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				230	40		71,0
Jin et al. [80]	2013	10	5%Pt auf C	0,067	NaOH	0,48	115	14 (N <sub>2</sub> )		22,0
Lee et al. [81]	2013	5	10%Ni auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				200	55	29,3	18,5
Sotak et al. [82]	2013	5	2%Ni <sub>2</sub> P auf C	0,2	Ba(OH) <sub>2</sub>	0,25	200	40	28,8	43,3
Huang et al. [83]	2014	10	90%Cu auf SiO <sub>2</sub>	0,04	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,15	200	40	21,1	24,6
Liu et al. [84]	2014	10	90%Cu auf SiO <sub>2</sub>	0,004-0,108			200	60	27,4	28
Ooms et al. [85]	2014	1,7	2%Ni-30%W <sub>2</sub> C auf C	1,57			245	60	27,3	20,0
Sun et al. [86]	2014	10	7,3%Ni/0,66CaO auf C	0,025-0,100			200	40	27,6	25,8
	2014	10	7,3%Ni/1Ce <sub>2</sub> O auf C	0,025-0,100			200	40	25,2	26,5
Jin et al. [87]	2015		Cu-CaO auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				230	28	26,0	44,4
Zhou et al. [88]	2015	13	8% <sub>nano</sub> -Ni auf meso-Ce-TiO <sub>2</sub>	0,067			240	50	57,1	19,3
		13	8%Ni auf meso-Ce-TiO <sub>2</sub> (IMP)	0,067			240	50	55,6	20,0
Rivière et al. [72]	2017	10	2,9%Ru auf C	0,033	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,167	200	60	32	21
Beine et al. [89]	2018	10	3,1%Ru-4,5%MnO auf C	0,033			200	60		22,0
Li et al. [90]	2018	10	5%Ru auf CTF-b	0,1	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,15	200	80	36,0	44,0
	2018	20	Cu-Ni auf Zr-325	0,4			245	40	29,6	39,7
Liu et al. [91]	2018	10	10%Ni-80%Cu auf SiO <sub>2</sub>	0,144	Ca(OH) <sub>2</sub>	0,15	200	80	38,5	42,5
Rivière et al. [92]	2018	10	3,5%Ru-4,5%MnO auf C	0,037			200	60	10	12
Rivière et al. [93]	2018	10	3%Ru-(55,9%Mn-7,6%Ti)Ox auf C	0,033			200	60	22	29

## 2.3 Heterogenkatalysierte Mehrphasenreaktionen

Das Phänomen der Katalyse wurde erstmals im Jahr 1835 von Jöns Jakob Berzelius beschrieben. Er stellte fest, dass viele Vorgänge nur ablaufen können, wenn eine bestimmte Substanz vorhanden ist, die jedoch nicht verbraucht wird [94]. Der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald führte 1895 den bis heute vielfach verwendeten Katalysatorbegriff ein. Er definierte den Katalysator als "...einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern." [95]. Gegenwärtig werden etwa 90 % aller industriellen chemischen Prozesse mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt [96, 97]. Dabei wird zwischen der homogenen und der heterogenen Katalyse unterschieden. Während der Katalysator im ersten Fall gemeinsam mit den Reaktanden oder ihren Lösungen in einer Phase vorliegt, besitzen Katalysator und Reaktanden im zweiten Fall unterschiedliche Aggregatzustände und sind durch eine Phasengrenzfläche getrennt. Durch die höhere Temperaturbeständigkeit und bessere Abtrennbarkeit werden industriell überwiegend heterogene Katalysatoren eingesetzt. Neben zweiphasigen Systemen, bei denen Edukte und Produkte als Gase (Gas-Feststoff-Reaktionen) oder als Flüssigkeiten (Flüssigkeit-Feststoff-Reaktionen) vorliegen, existieren auch dreiphasige Systeme [98, 99].

Die Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung ist ein solcher heterogen katalysierter Prozess im Dreiphasensystem. Dabei reagiert der in Lösung gebrachte Zuckeralkohol mit dem gelösten Wasserstoff an einem porösen Feststoff-Katalysator. Für die Reaktion müssen neben der chemischen Umsetzung die folgenden Stofftransportprozesse zur und physikalisch-chemischen Sorptionsvorgänge auf der Katalysatoroberfläche berücksichtigt werden.

1. Molekulare Diffusion

Stoffübergang des Gases an die Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit.

2. Adsorption

Adsorption des Gases an der Gas-Flüssigkeit-Phasengrenzfläche, Lösung nach dem thermodynamischen Gleichgewicht und Stoffübergang des gelösten Gases in den Kern der Flüssigkeit.

3. Filmdiffusion

Stoffübergang des gelösten Gases und der flüssigen Reaktanden aus dem Kern der Flüssigkeit über die Flüssigkeit-Feststoff-Phasengrenzfläche an die Katalysatoroberfläche.

4. Porendiffusion

Transport der Reaktanden innerhalb der Poren zu den aktiven Zentren des porösen

Katalysators.

### 5. Katalytische Reaktion

- Adsorption der Edukte an den aktiven Zentren
- Chemische Reaktion der adsorbierten Edukte zu adsorbierten Produkten
- Desorption der Produkte von den aktiven Zentren

### 6. Porendiffusion

Transport der Produkte innerhalb der Poren des porösen Katalysators an die äußere Katalysatoroberfläche

### 7. Filmdiffusion

Stoffübergang der Produkte von der Katalysatoroberfläche über die Flüssigkeit-Feststoff-Phasengrenze in den Kern der Flüssigkeit.

Die Vielzahl der einzelnen Teilschritte der heterogenen Katalyse macht deutlich, dass der Ablauf dieser Reaktionen sehr komplex ist. Bei der kinetischen Beschreibung müssen daher neben den mikrokinetischen Vorgängen der katalytischen chemischen Reaktion (Schritt 5) auch die rein physikalischen makrokinetischen Vorgänge (Schritte 1-4 und Schritte 6-7) berücksichtigt werden. Dabei kann jeder dieser Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend sein und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich beeinflussen. Häufig ergibt sich auch eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes bei Variation der Prozessbedingungen. Dies liegt beispielsweise daran, dass die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion exponentiell von der Temperatur abhängt (Arrhenius-Ansatz), während sich die Diffusionskoeffizienten der Transportvorgänge nur schwach mit der Temperatur ändern [100]. Den qualitativen Konzentrationsverlauf der heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Reaktion, der aus den unterschiedlichen Vorgängen resultiert, zeigt Abbildung 2.16.

### 2.3.1 Grundlagen der Reaktionskinetik

Eine heterogen katalysierte Reaktion besteht aus einer Vielzahl an Elementarschritten, d.h. mehreren Teilschritten des Stofftransportes sowie der chemischen Umsetzung, was die Beschreibung des intrinsischen Reaktionsgeschehens kompliziert macht. Sind jedoch die kinetischen Daten der einzelnen Teilschritte bekannt, kann für jeden Schritt eine individuelle Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt werden. Über diese kann auf die Globalkinetik der Reaktion geschlossen werden. Die Messung der kinetischen Daten ist unter Reaktionsbedingungen jedoch sehr aufwendig, wodurch nur wenige Systeme in diesem Bereich erforscht sind.

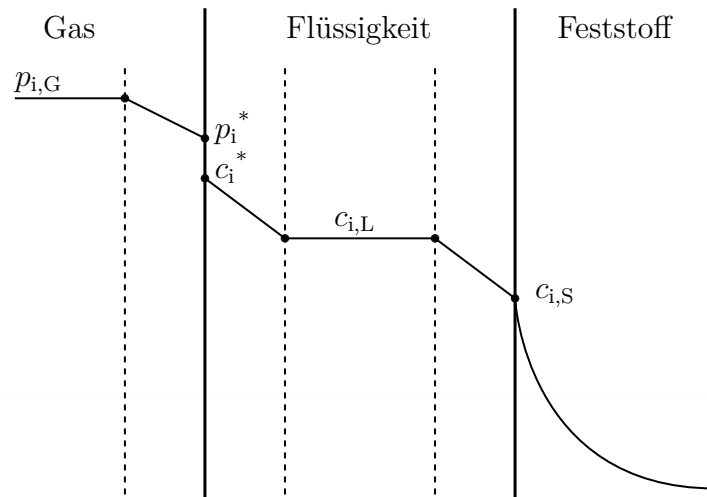


Abbildung 2.16: Qualitativer Konzentrationsverlauf eines Eduktes bei heterogen katalysierten Gas-Flüssig-Reaktionen [101].

Für die Untersuchung der Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen muss daher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert werden. Für die Ermittlung der intrinsischen Reaktionskinetik sollte dies die chemische Reaktion (Schritt 5) sein. Dabei werden häufig die Teilschritte Adsorption der Edukte, Oberflächenreaktion und Desorption der Produkte zusammengefasst. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit einen formalkinetischen Ansatz zu verwenden, der den Einfluss der signifikanten Betriebsgrößen auf den quantitativen Verlauf der Reaktion hinreichend genau beschreibt. Diese Ansätze umfassen sowohl den Potenzansatz als auch hyperbolische Ansätze [98, 99, 102].

Der Potenzansatz ist dabei der einfachste Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit. Er setzt sich aus der Geschwindigkeitskonstante  $k$  und den Reaktionsordnungen  $n_i$  der verschiedenen Komponenten  $i$  zusammen.

$$r = k(T) \prod_i c_i^{n_i} \quad (2.1)$$

Daneben wird vor allem der hyperbolische Ansatz (Hougen-Watson-Ansatz) der allgemeinen Form

$$r = \frac{\text{kinetischer Term} \cdot \text{treibende Kraft}}{\text{hemmender Term}^n} \quad (2.2)$$

verwendet. Dieser berücksichtigt gegenüber dem Potenzansatz auch den Einfluss der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge auf der Katalysatoroberfläche. Der Zähler setzt sich aus der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion, der Konzentration der aktiven Zentren, der Gleichgewichtskonstanten der Adsorptionsvorgänge und der treibenden Kraft für die Reaktion zusammen. Der Hemmterm im Nenner berücksichtigt die konkurrierende Adsorption der Edukte und Produkte

an den aktiven Zentren. Für eine bimolekulare Reaktion lautet der hyperbolische Ansatz wie folgt:

$$r = \frac{k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2}}{(1 + K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2)^{n_3}} \quad (2.3)$$

Eine Modifizierung dieses Ansatzes wurde beispielsweise von Twigg und Rideal entwickelt (Eley-Rideal-Mechanismus) [103]. Hierbei findet zunächst die Chemisorption eines Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche statt. Dieser reagiert mit einem nichtadsorbierten Reaktanden aus der fluiden Phase unter Bildung eines am Katalysator chemisorbierten Produktes. Dieses desorbiert von der Oberfläche, sodass die aktiven Zentren frei werden (vgl. Abbildung 2.17). Für eine bimolekulare Reaktion lautet die Geschwindigkeitsgleichung des Eley-Rideal-Mechanismus wie folgt:

$$r = \frac{k \cdot c_1 \cdot c_2}{1 + K_1 \cdot c_1} \quad (2.4)$$

Das am weitesten verbreitete Modell geht auf die Modellvorstellung von Horiuti und Polanyi zurück (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) [104]. Dabei chemisorbieren beide Reaktanden an jeweils einem aktiven Zentrum auf der Katalysatoroberfläche. Anschließend erfolgt die chemische Umsetzung der benachbarten Reaktanden zu einem chemisorbierten Produkt, das nur noch ein aktives Zentrum besetzt. Dieses desorbiert von der Katalysatoroberfläche, wodurch das aktive Zentrum frei wird. Für eine bimolekulare Reaktion lautet die Geschwindigkeitsgleichung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus wie folgt:

$$r = \frac{k \cdot c_1 \cdot c_2}{(1 + K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2)^2} \quad (2.5)$$

Allgemein wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktion in jedem kinetischen Ansatz mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten über den Arrhenius-Ansatz beschrieben.

$$k = k_0 \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{R \cdot T} \right] \quad (2.6)$$

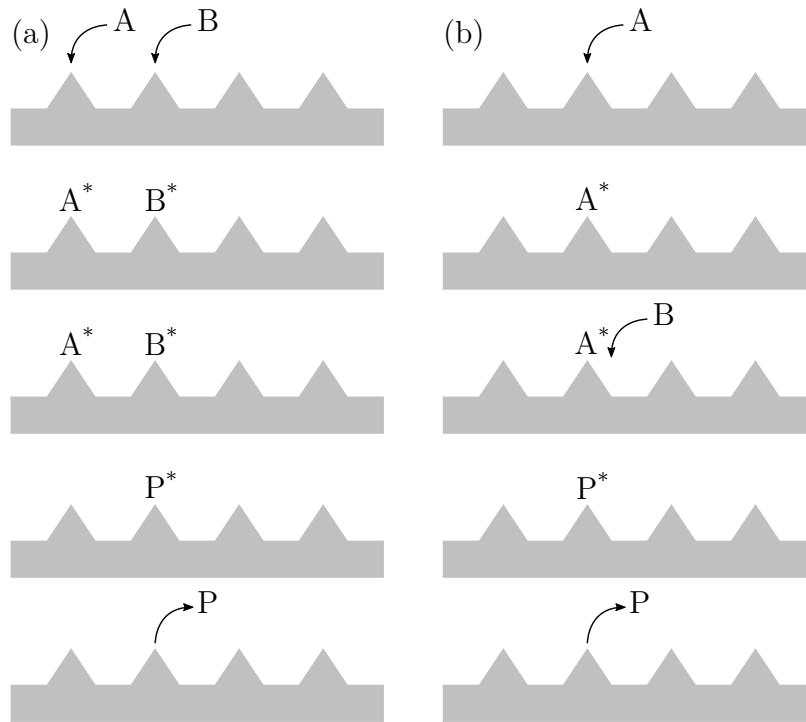


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (a) und des Eley-Rideal-Mechanismus (b) [74].

### 2.3.2 Stofftransportvorgänge

Bei der Beschreibung von mehrphasigen Reaktionen ist neben der Auswahl einer geeigneten Reaktionskinetik auch die Berücksichtigung der Stofftransportvorgänge von entscheidender Bedeutung. Bei den heterogen katalysierten Gas-Feststoff-Reaktionen müssen der Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigphase, der Stoffübergang von der Flüssigphase an die äußere Katalysatoroberfläche sowie die Diffusion innerhalb der Poren des porösen Katalysators berücksichtigt werden. Zusammenfassend werden die Stoffübergänge Gas-Flüssigkeit und Flüssigkeit-Feststoff häufig als äußerer Stofftransport bezeichnet, während der Stofftransportwiderstand durch Porendiffusion innerhalb des Katalysators als innerer Stofftransport definiert wird.

#### Stoffübergang Gas-Flüssigkeit

Zur Beschreibung der Vorgänge beim Stoffaustausch zwischen zwei fluiden Phasen wurden verschiedene Modellvorstellungen entwickelt. Liegt eine gute Vermischung in der fluiden Phase vor, darf angenommen werden, dass keine Konzentrationsgradienten innerhalb der Phase auftreten. Treten zwei Phasen mit unterschiedlichen Konzentrationen in Kontakt, finden Stofftransportvorgänge zwischen den Phasen statt. Dabei entstehen Konzentrationsgradienten an der Phasengrenzfläche, welche die Geschwindigkeit des Stofftransportes bestimmen. Ein hinreichend genaues Modell zur Beschreibung der Stofftransportprozesse liefert die von Lewis und Whitman aufgestellte Zweifilmtheorie. Diese Theorie basiert auf der Annahme, dass sich auf den beiden

Seiten der Phasengrenzfläche je eine dünne Konzentrationsgrenzschicht (stagnierender Film) ausbildet. In diesen Schichten liegt der gesamte Widerstand für den Stoffübergang, wobei der Stofftransport durch diese Filme ausschließlich über molekulare Diffusion erfolgt. Die Phasengrenzfläche weist keinen Stofftransportwiderstand auf; zwischen den beiden Phasen besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht [99, 105].

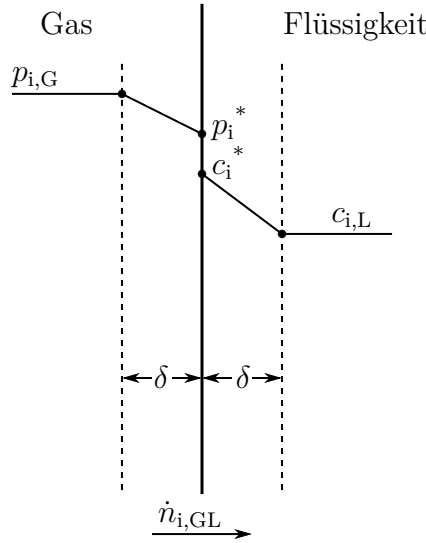


Abbildung 2.18: Qualitativer Konzentrationsverlauf an der Gas-Flüssigkeit-Phasengrenze [101].

Der Stofftransport durch Diffusion kann mit dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden.

$$\dot{n}_i = -D_{ij} \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} = -D_{ij} \cdot A \cdot \frac{\Delta c_i}{\delta} \quad (2.7)$$

Der molekulare binäre Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  und die Filmdicke  $\delta$  können dabei zum jeweiligen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{i,j}$  zusammengefasst werden. Die Differenz zwischen der Konzentration im Kern der fluiden Phase und an der Phasengrenzfläche  $A$  wird mit  $\Delta c_i$  beschrieben. Für den Stoffmengenstrom, der aus der Gasphase an die Phasengrenzfläche transportiert wird bzw. den Strom, der von der Grenzfläche in den Flüssigkeitskern transportiert wird gelten:

$$\dot{n}_{i,G} = \beta_{i,G} \cdot A \cdot (p_i - p_i^*) \quad (2.8)$$

$$\dot{n}_{i,L} = \beta_{i,L} \cdot A \cdot (c_{i,L}^* - c_{i,L}) \quad (2.9)$$

Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Gas- und Flüssigphase erfolgt häufig über das Henrysche Gesetz (Gleichung 2.10). Bei einer hohen Konzentration des gasförmigen Edukts oder bei der Verwendung eines reinen Gases kann der Stofftransportwiderstand innerhalb der Gasphase vernachlässigt werden. Dadurch gilt für den Stoffübergang an der Gas-Flüssigkeit-Phasengrenze Gleichung 2.11.

$$p_i^* = H_i \cdot c_i^* \quad (2.10)$$

$$\dot{n}_{i,GL} = \beta_{i,GL} \cdot A \cdot \left( \frac{p_i}{H_i} - c_{i,L} \right) \quad (2.11)$$

## Stoffübergang Flüssigkeit-Feststoff

Der Transport einer Komponente i aus der Flüssigphase an die Oberfläche eines Feststoffes kann ebenfalls mit Hilfe der Filmtheorie und des 1. Fickschen Gesetzes erfolgen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nur ein Grenzfilm ausgebildet wird. Der Stoffstrom vom Kern der Flüssigphase an die Oberfläche des Feststoffs wird mit Gleichung 2.12 beschrieben.

$$\dot{n}_{i,S} = \beta_{i,S} \cdot A \cdot (c_{i,L} - c_{i,S}) \quad (2.12)$$

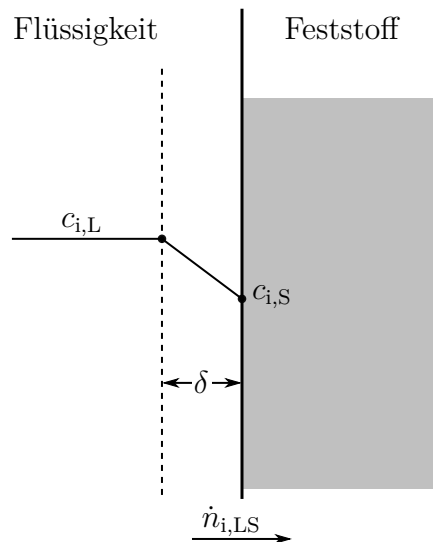


Abbildung 2.19: Qualitativer Konzentrationsverlauf an der Flüssigkeit-Feststoff-Phasengrenze [101].

## Porendiffusion

In den meisten heterogen katalysierten Reaktionen werden poröse Katalysatoren eingesetzt, sodass sich der größte Teil der aktiven Oberfläche im Inneren des Feststoffes d.h. innerhalb der Porenstruktur befindet. Daher muss neben dem äußeren Stofftransport auch der innere Stoff-



transport, die Porendiffusion, berücksichtigt werden. Ist die Transportgeschwindigkeit innerhalb der Poren klein im Vergleich zur chemischen Reaktion, bildet sich ein Konzentrationsgefälle von der Oberfläche zum Zentrum des Partikels aus [99]. Daher kann die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs signifikant durch die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst werden.

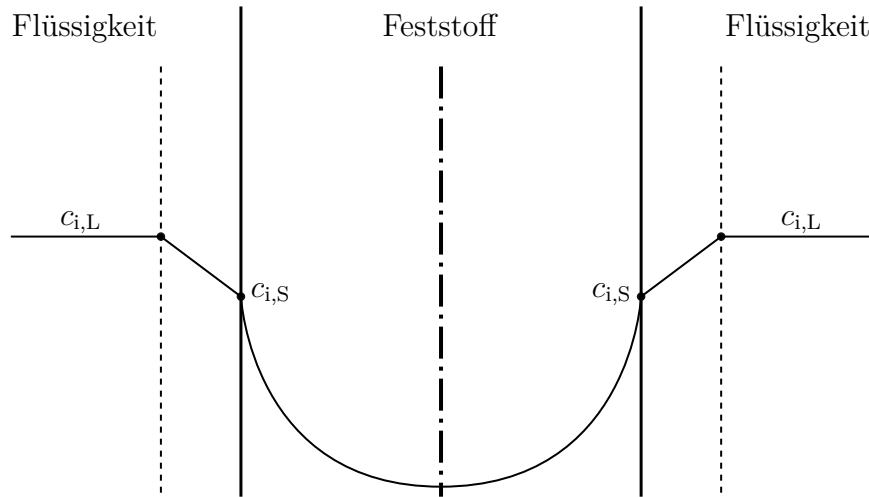


Abbildung 2.20: Qualitativer Konzentrationsverlauf innerhalb des porösen Katalysatorpartikels [101].

Die Porendiffusion kann analog zur Fluidphase ebenfalls durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben werden. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass nur ein bestimmter Teil der äußeren Katalysatoroberfläche durch Porenöffnungen bedeckt ist. Vereinfachend kann angenommen werden, dass dieser Anteil der Porosität des Feststoffs  $\varepsilon_{\text{Kat}}$  entspricht. Weiterhin besitzen die Poren in der Regel keine zylindrische Struktur, sondern sind labyrinthisch aufgebaut. Dies wird mit Hilfe des Tortuositätsfaktors  $\tau$  berücksichtigt, der in erster Näherung häufig auf den Wert 3 festgelegt wird. Zur Beschreibung der Transportvorgänge in den Poren lässt sich dann der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{ij,\text{eff}}$  für die Komponente  $i$  aus dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  berechnen [99].

$$D_{ij,\text{eff}} = \frac{1}{\tau} \cdot \varepsilon_{\text{Kat}} \cdot D_{ij} \quad (2.13)$$

## 2.4 Klassische Reaktorkonzepte

Der Reaktor, in dem eine chemische Reaktion stattfindet, ist von zentraler Bedeutung für den gesamten chemischen Prozess. Er beinhaltet das für die Reaktion benötigte Volumen der Reaktanden sowie eine entsprechende Menge eines ausgewählten Katalysators. Auch die Energiemenge, die für den Ablauf der Reaktionen benötigt wird, wird im Reaktor bereitgestellt. Im Folgenden werden die möglichen Reaktorkonzepte für heterogen katalysierte Gas-Flüssigkeit-Feststoff-Reaktionen vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf Reaktorkonzepten für Hydrierreaktionen liegt. Als Beispiele für Suspensionsreaktoren werden der absatzweise und der kontinuierlich betriebene Rührkessel, die Rührkesselskaskade und der Strahlschlaufenreaktor betrachtet. Beispielhaft für eine Festbettanordnung des Katalysators sind der Rieselbett- und der Monolithreaktor dargestellt.

### 2.4.1 Suspensionsreaktoren

#### Rührkesselreaktoren

Rührkesselreaktoren (Abbildung 2.21) kommen in der chemischen Industrie bei unzähligen Prozessen zum Einsatz. Beispielsweise werden sie bei der Produktion von Feinchemikalien, Pharmazeutika, Keramiken, Kosmetika, Nahrungsmitteln, Farben, Kunststoffen und Papier eingesetzt. Auch in der Polymerindustrie und bei der Petrochemie finden sie Anwendung [106]. Die industriellen Reaktorgrößen variieren heutzutage zwischen 10 mL für die geringen Produktionsmengen von therapeutischen Proteinen und mehreren tausend Kubikmetern, die in Biogasanlagen zum Einsatz kommen [107, 108].

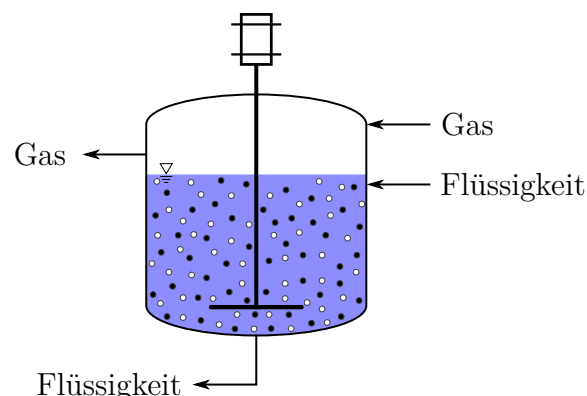


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung des kontinuierlichen Rührkessels.

Die Form der Rührkesselreaktoren ist typischerweise zylindrisch, wobei das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser ( $h/d$ ) meistens in einem Bereich zwischen 1 und 3 liegt. Ein geringeres  $h/d$ -Verhältnis bietet den Vorteil einer besseren Durchmischung der Reaktionslösung, während

ein größeres Verhältnis den Wärmeaustausch begünstigt. Häufig sorgt ein zentral positionierter Rührer mit teilweise mehreren Rührorganen für eine gute Durchmischung der Reaktionslösung. Besonders bei Reaktoren mit einem Volumen von hunderten Kubikmetern kommen mehrere Rührer zum Einsatz, die dann gleichmäßig um die zentrale Achse angeordnet sind. Die Art der Rührorgane ist dabei von dem  $h/d$ -Verhältnis, der Viskosität des Reaktionsmediums und speziellen Aufgaben, z.B. der Möglichkeit des Gaseintrags, abhängig. In der Regel werden vertikale Strombrecher innerhalb des Reaktors angebracht, die eine Breite von  $1/10$  des Reaktordurchmessers besitzen. Diese sorgen für eine verbesserte Vermischung des Reaktionsmediums und verhindern die Bildung einer Trombe [109]. Der Wärmeeintrag bei endothermen Reaktionen sowie in der Aufheizphase bzw. die Wärmeabfuhr bei exothermen Reaktionen erfolgt über einen externen Mantel. Bei Reaktionen mit starker Wärmetönung ist außerdem der Einsatz von internen Heiz- oder Kühlschlangen möglich, wodurch die Wärmeaustauschfläche deutlich vergrößert wird. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der Reinigungsaufwand dadurch deutlich erhöht wird und es zu einer Störung des Strömungsverhaltens im Reaktor kommen kann [110].

Der Katalysator bei heterogenkatalysierten Reaktionen ist pulverförmig, mit einem Partikeldurchmesser zwischen  $20\text{ }\mu\text{m}$  und  $250\text{ }\mu\text{m}$ . Er liegt suspendiert in der Reaktionslösung vor, wobei die Katalysatorbeladung selten über  $5\text{ Vol.}\%$  beträgt [110]. Der Anteil der Flüssigkeitsphase am gesamten Reaktorvolumen liegt zwischen  $2/3$  und  $4/5$ , während die Gasphase das restliche Volumen einnimmt [98, 111]. Um eine größere Phasengrenzfläche zu erzeugen wird die Gasphase über einen Begasungsrührer in die Flüssigphase eingebracht und suspendiert. Damit der Druck im Reaktor auch während der Reaktion konstant bleibt, erfolgt eine druckkontrollierte Gaszufuhr. Der Leistungseintrag des Rührers kann bis zu  $10\text{ kW m}^{-3}$  betragen, liegt jedoch üblicherweise bei ca.  $5\text{ kW m}^{-3}$  [109, 112].

Rührkesselreaktoren können sowohl absatzweise als auch kontinuierlich betrieben werden. Ein Vorteil des absatzweisen Betriebs ist die hohe Flexibilität, die sich durch den einfachen Austausch von Katalysator und Reaktionslösung während der Rüstzeiten ergibt. Dadurch können unterschiedliche Produkte in einem einzigen Reaktor synthetisiert werden. Weiterhin sind eine einfache Prozesskontrolle, eine genau definierte Verweilzeit der Reaktanden und eine verhältnismäßig einfache Reaktorauslegung gegeben. Nachteilig an dieser Betriebsweise sind jedoch die hohen Betriebskosten und die verringerte Produktivität, die aus den langen Stillstandszeiten (z.B. für den Austausch der Reaktionslösung und die Katalysatorfiltration) und dem hohen Personalaufwand resultieren. Zudem kann es zu Qualitätsunterschieden zwischen den einzelnen Chargen kommen. Ein weiterer Nachteil dieser Reaktorart ist die aufwendige Temperaturkontrolle bei starker Wärmetönung der Reaktion, die sich aus der geringen Wärmeaustauschfläche

ergibt [99, 113–115].

Vorteilhaft beim kontinuierlichen Betrieb ist, dass ein nahezu isothermer Betrieb durch die kontinuierlichen Stoffströme der Reaktanden realisiert werden kann. Durch die stationäre Prozessführung kann zudem eine gleichbleibende Produktqualität bei gleichzeitig hohen Durchsätzen gewährleistet werden. Durch den Wegfall der Rüstzeiten verringern sich im Vergleich zum absatzweisen Prozess die Betriebskosten. Wird die Abtrennung des Katalysators in eine neue Prozessstufe ausgelagert, ist ein einfacher Katalysatoraustausch möglich. Andererseits kann die Abtrennung des Katalysators auch direkt im Reaktor erfolgen, wobei die Möglichkeit der Verblockung des Filters berücksichtigt werden muss. Im Vergleich zum absatzweisen Betrieb ist die Durchführung eines Produktwechsels jedoch kompliziert. Zudem werden durch den hohen Grad der Rückvermischung (ideale Durchmischung) nur geringe Umsatzgrade erreicht. Durch den Einsatz von mehreren in Reihe geschalteten Rührkesseln (Kaskade) kann der Umsatzgrad allerdings deutlich erhöht werden [99, 113–115].

## Strahlschlaufenreaktor

Der Strahlschlaufenreaktor (Abbildung 2.22) kommt weitverbreitet in der chemischen und petrochemischen Industrie, sowie bei Hydrierreaktionen und der Abgasaufbereitung zum Einsatz. Auch bei biochemischen Prozessen, wie der Fermentation oder der Abwasseraufreinigung findet er Anwendung [116, 117].

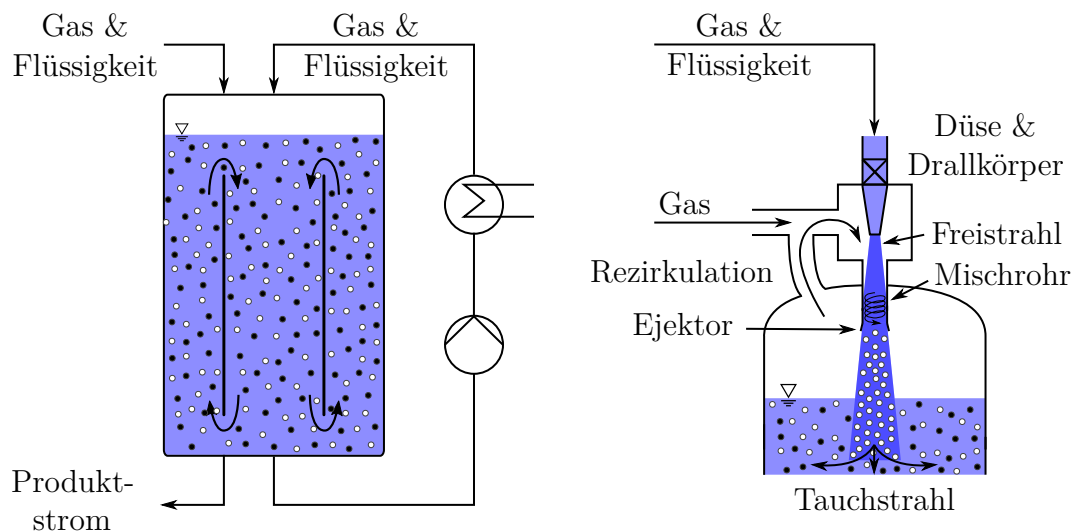


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des Strahlschlaufenreaktors (links) und des Düsen-Designs (rechts) [118].

Der Reaktor besitzt typischerweise ein größeres  $h/d$ -Verhältnis als der Rührkesselreaktor und benötigt weder Rührwerk noch Strombrecher. Dadurch werden Probleme der beweglichen Rührorgane wie Undichtigkeiten oder Abrieb vermieden. Im Allgemeinen erfolgt der Eintrag

von Gas und Flüssigkeit mit hoher Geschwindigkeit über eine Treibdüse, wodurch ein Teil der Gasphase aus dem Reaktor mitgerissen wird [119]. Die erzeugten starke Turbulenzen bedingen eine feindisperse Verteilung der Gasblasen (30 bis 70  $\mu\text{m}$ ). Durch die große Gesamtoberfläche der Gasblasen sind die Stofftransportprozesse bei Eintritt des Fluidstrahls in die Flüssigphase stark begünstigt. Weiterhin sorgt der eintretende Strahl für eine gute Durchmischung der Flüssigphase [118]. Dabei können die Mischgüte und die Blasengröße über die Eintrittsgeschwindigkeit reguliert werden [120]. Die Verweilzeitverteilung kann ebenfalls durch die Rezirkulationsrate beeinflusst und zwischen dem Verhalten eines kontinuierlichen Rührkessels und eines Strömungsrohres variiert werden [119]. Da sich die Reaktionszone auf einen kleinen, gut durchmischten Bereich am Düsenausgang beschränkt, treten nur geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf. Dadurch kann die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermindert und somit eine höhere Wertprodukt-Ausbeute erzielt werden [118, 121]. Zudem findet eine Temperierung der Reaktionslösung im externen Kreislauf statt, sodass auch Reaktionen mit starker Wärmetönung durch Einstellung hoher Zirkulationsraten nahezu isotherm durchgeführt werden können. Da das Scale-Up nur von dem Aufbau der Düse und der Zirkulationsrate der externen Rückführung abhängt, ist eine einfache Übertragung des Pilot- auf den Industriemaßstab möglich [121]. Im Allgemeinen erfolgt die Förderung der Reaktionslösung durch eine Pumpe (z.B. eine Kreiselpumpe). Diese hat den Vorteil, dass ihr Energiebedarf bezogen auf eine spezifische Produktmenge geringer ist, als der eines Rührwerkes. Der Grund hierfür sind die höheren Stoffaustauschkoeffizienten im Strahlschlaufenreaktor im Vergleich zum Rührkessel bei gleichem Leistungseintrag [118, 121]. Wie auch bei den Rührkesselreaktoren ist die Abtrennung des Katalysators eine Herausforderung, die entweder sehr zeitintensiv ist oder in eine zusätzliche Prozessstufe ausgelagert werden muss. Zudem muss der eingesetzte Katalysator den hohen mechanischen Belastungen standhalten, die durch die Scherkräfte der Düse entstehen [119, 122].

### 2.4.2 Festbettreaktoren

Die Festbettreaktoren sind die bedeutendsten industriell eingesetzten Reaktortypen bei heterogen katalysierten Gas- und Gas-Flüssigkeit-Reaktionen. Sie finden beispielsweise Anwendung in der petrochemischen Industrie (zur Synthese von Basischemikalien und Zwischenprodukten), bei Hydrierreaktionen, in der Abwasserbehandlung und bei der Abgasreinigung. Der Katalysator ist in Form einer regellosen Schüttung oder einer strukturierten Packung fest im Reaktor angeordnet [123].

## Rieselbettreaktor

Als Rieselbettreaktor (Abbildung 2.23) werden Festbettreaktoren bezeichnet, bei denen Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom abwärts durch die regellose Katalysatorschüttung geführt werden. Daneben können Gas- und Flüssigphase entweder aufwärts (gepackte Blasensäule) oder die Gasphase im Gegenstrom zur Flüssigkeit aufwärts durch das Katalysatorbett geleitet werden [111].

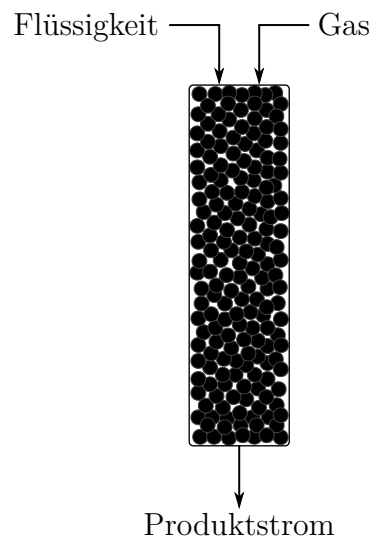


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung des Rieselbettreaktors.

Typische industriell eingesetzte Reaktoren besitzen eine Höhe von 5 m bis 30 m bei einem Durchmesser von bis zu 6 m. Der Katalysator liegt als lose Schüttung vor, die fest im Reaktionsraum fixiert ist [124]. Es werden Pellets, d.h. Kugeln oder anders geformte Extrudate, im Größenbereich von 1 mm bis 6 mm eingesetzt. Bedingt durch die Größe der Pellets können Stofftransportlimitierungen im Katalysator vorhanden sein, wodurch der Katalysatornutzungsgrad sinkt. Der Einsatz von kleinen Partikeln führt dagegen zu einem hohen Druckverlust. In der Regel liegt die Katalysatorbeladung zwischen 40 % und 60 %, wodurch hohe Reaktionsgeschwindigkeiten pro Volumen möglich sind. Der Anteil der Flüssigphase im Reaktor beträgt zwischen 5 % und 25 %, während der Anteil der Gasphase zwischen 25 % und 45 % variieren kann. Je nach vorliegender Gas- bzw. Flüssigkeitsbelastung können sich verschiedene Strömungsregime ausbilden. Durch die komplexe Beschreibung der Fluidodynamik gestaltet sich das Scale-Up und die Auslegung von Rieselbettreaktoren schwierig. Durch ein ungenügendes Reaktordesign kann es beispielsweise zu einer unvollständigen Katalysatorbenetzung und einer ungleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung kommen. Dadurch können Nebenreaktionen begünstigt werden oder Hot Spots entstehen, was zur Instabilität des Reaktors führen kann [111, 124, 125].

Vorteile des Rieselbettreaktors sind der geringe Energiebedarf des Reaktors und der Wegfall der häufig sehr zeitaufwendigen Abtrennung des Katalysators. Muss dennoch ein Austausch des

Katalysators stattfinden, ist dies aufwendig und nur mit langer Stillstandszeit realisierbar. Daher ist eine hohe mechanische Stabilität und lange Standzeit des Katalysators erforderlich. Da der Wärmez- und abtransport durch die Schüttung erschwert ist, ist ein isothermer Betrieb über den Reaktordurchmesser problematisch. Industriell kann die Auskopplung von Reaktionswärme einerseits durch die Aufteilung des Festbettes in Horden und die Zwischeneinspeisung von kaltem Edukt bzw. durch zwischengeschaltete Wärmeübertrager oder andererseits durch den Einsatz von Rohrbündeln erfolgen. Weiterhin weist dieser Reaktortyp eine geringe Flexibilität auf, da zum einen die Anpassung der Verweilzeit problematisch sein kann (Katalysatordeaktivierung) und zum anderen bei langsamen Reaktionen sehr große Reaktorlängen gefordert sind [113, 115].

## Monolithreaktor

In den letzten Jahren haben strukturierte Reaktoren (Abbildung 2.24) immer mehr an Bedeutung gewonnen. Neben Schwämmen und Packungen kommen dabei auch monolithische Wabenstrukturen zum Einsatz. Bereits seit 1975 werden Monolithe als Abgaskatalysatoren im Automobilbereich, zur Umsetzung von flüchtigen organischen Verbindungen und bei der katalytischen Abgasreinigung eingesetzt. Neuere Einsatzgebiete umfassen die katalytische Verbrennung zur Stromerzeugung und die selektive Oxidation von Alkanen [126, 127]. Zudem werden sie bei Gas-Flüssig-Reaktionen, wie beispielsweise bei der industriellen Herstellung von Wasserstoffperoxid, eingesetzt [128, 129].

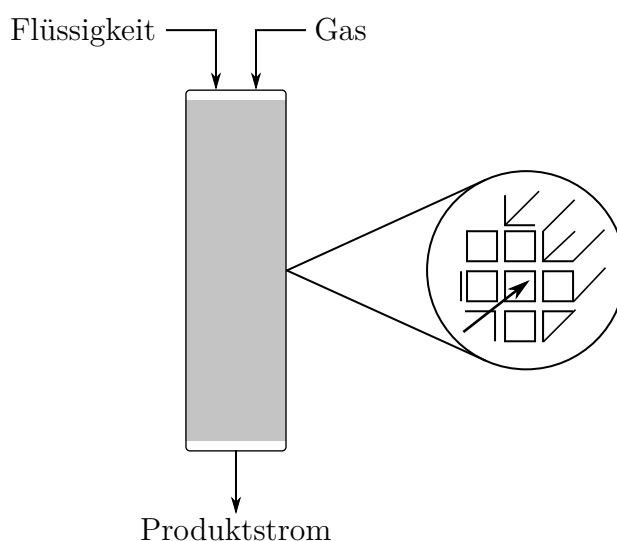


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des Monolithreaktors.

Monolithe bestehen aus einer Vielzahl an parallelen Kanälen, deren Zelldichte von 25 cpsi bis 1200 cpsi (cells per square inch) variieren kann. Die Wabenkörper weisen eine hohe spezifische geometrische Oberfläche auf. Durch die große freie Frontfläche (bis zu 90 %) ist der Druckverlust

auch bei hoher Fluidbelastung gering, was sich günstig auf die Betriebskosten auswirkt [128, 130]. Je nach eingestellter Querschnittsbelastung liegen unterschiedliche Strömungsformen in den Monolithkanälen vor. Besonders im Bereich der Taylorströmung (Kolbenströmung) werden hohe Stofftransportkoeffizienten und kurze Diffusionswege erzielt. Durch die Einstellung einer geringen Katalysatorschichtdicke resultieren daraus sehr hohe Katalysatornutzungsgrade. Die Taylorströmung ist durch die abwechselnde Strömung von Flüssigkeitstropfen und Gasblasen durch einen Kanal gekennzeichnet. Dabei ist die Kanalwand vollständig von einem sehr dünnen Flüssigkeitsfilm benetzt, sodass nur ein geringer Stofftransportwiderstand zwischen Gas und Feststoff vorliegt. Durch die Wandreibung entstehen Turbulenzen in der Flüssigkeit, sodass der Gas-Flüssig-Stofftransport verbessert wird. Gleichzeitig vermindert die Phasentrennung die axiale Rückvermischung wodurch hohe Umsätze und gute Selektivitäten erzielt werden können. Die Einstellung eines bestimmten Strömungsregimes innerhalb des Reaktors kann in Abhängigkeit von den gewählten Leerrohrgeschwindigkeiten und unter Berücksichtigung der Gas- und Flüssigkeitseigenschaften erfolgen [101]. Bei der industriellen Umsetzung dieses Reaktorkonzeptes ist zu berücksichtigen, dass die Herstellung der Monolithe oftmals aufwendig und kostenintensiv ist. Im Vergleich zu Reaktoren mit suspendiertem Katalysator entfällt jedoch die Abtrennung des Katalysators vom Produkt. Zudem ist der Austausch der Wabenkörper zeitsparend möglich. Nachteilig an diesem Reaktortyp ist dagegen vor allem die schlechte radiale Wärmeleitfähigkeit der keramischen Monolithträger. Auch der Wärmetransport an die Reaktorwand ist erschwert, sodass die Temperaturkontrolle schwierig ist [127, 128, 131].



# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1 Versuchsanlage zur Durchführung von Hydrierversuchen

Für die experimentellen Untersuchungen der Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung steht ein Rührautoklav zur Verfügung, der absatzweise betrieben wird.

### 3.1.1 Aufbau

Die Versuchsanlage wurde von der Firma Mothes Hochdrucktechnik GmbH entworfen und gebaut. Sie gliedert sich neben dem Reaktor in die Teilbereiche Gasversorgung und -dosierung sowie Reaktorperipherie, Probennahme und Anlagensteuerung. Ein Verfahrensfließbild des diskontinuierlich betriebenen Rührkessels zeigt Abbildung 3.1.

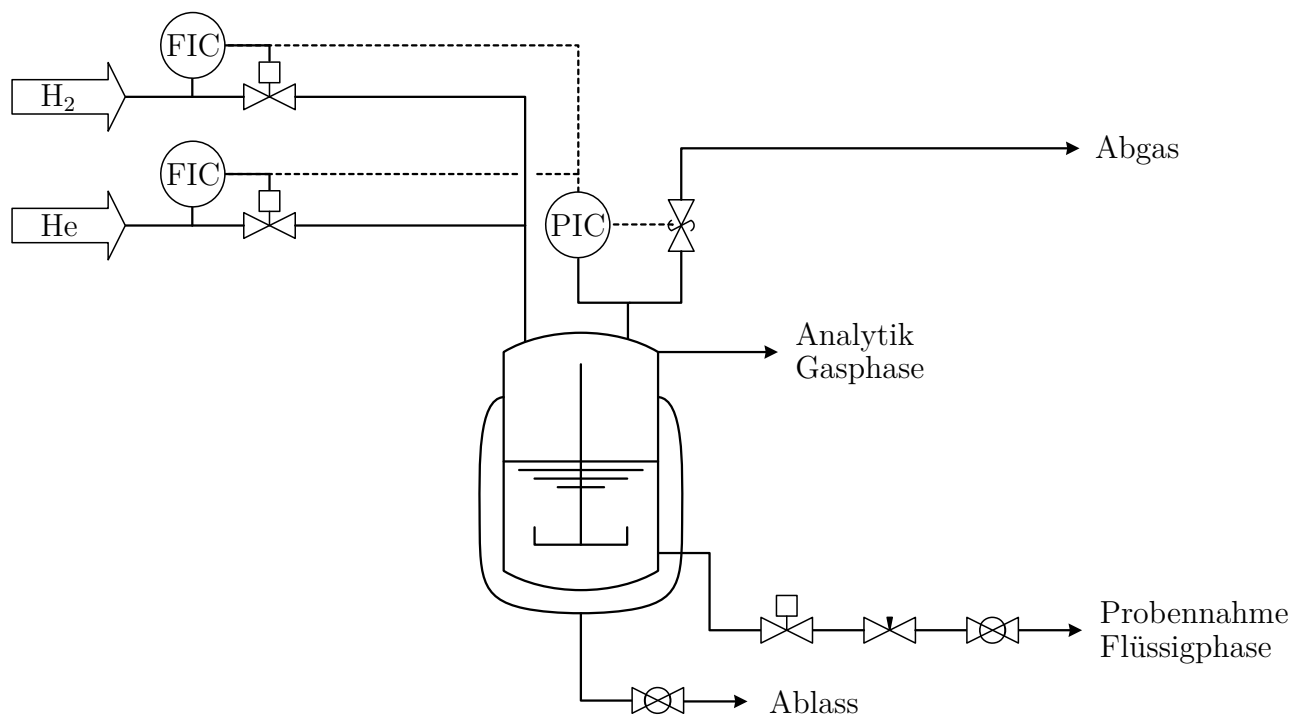


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der diskontinuierlichen Versuchsanlage [100].

Der Reaktor ist ein Rührautoklav, der von der Firma Juchheim Laborgeräte GmbH aus Edelstahl (1.4571) gefertigt wurde und ein Fassungsvermögen von 4 L besitzt. Er darf in einem Druckbereich von -1 bis 200 bar und einem Temperaturbereich von -10 bis 250 °C betrieben werden. Zur Abdichtung des Reaktors wird ein Dichtungsring aus Spießblech mit Graphitinlet und Innenbördel (Sigraflex HochdruckPro 3888 IB) verwendet. Im Deckel des Reaktors sind die Messinstrumente sowie die Zu- und Abflussleitungen für die Gasphase integriert (Abbildung 3.2). Der Ablass der Flüssigphase erfolgt über eine Leitung am Reaktorboden.



Abbildung 3.2: Reaktordeckel mit Einbauten [100].

Der Rührautoklav wird über einen Doppelmantel temperiert, durch den ein Umwälzthermostat (Labortechnik Medingen, Typ: TC250) ein Wärmeträgeröl (Julabo Thermal HS) pumpt. Die Temperatur im Rührkessel wird mit einem Mantel-Widerstandsthermometer (Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH, Typ: Pt 100) überwacht. Die Erfassung des Druckes erfolgt zum einen über ein Manometer der Firma Mothes Hochdrucktechnik (Druckbereich: 0 bis 250 bar), zum anderen überträgt ein digitaler Transmitter (WIKA, Typ: S-10) den erfassten Druck an die Anlagensteuerung (Messbereich: 8 bis 400 bar). Die Einhaltung des maximalen Systemdruckes wird durch ein proportionales Überströmventil (Swagelok, Typ: SS-6R3A-MM, Federsatz: 177-R3A-K1-D) und einen digitalen Drucksensor (Bronkhorst High-Tech E.V., Typ: P-532C) gewährleistet. Die Anlagensteuerung umfasst mittels Prozessleitsystem die Regelung von Betriebsdruck und -temperatur. Sie kann über die Software Vispro (Visual Systems) bedient werden.

Die benötigten Gase Helium und Wasserstoff werden definiert über jeweils zwei Massenflussregler (Bronkhorst High-Tech E.V.) in den Reaktor eingespeist. Diese können verschiedene Volumenströme fördern (F-230M: 0,25 Ln/min bzw. F-231M: 5 Ln/min). Die Gasleitungen werden dazu

über Magnetventile (GSR Ventiltechnik, Typ: 5240) geöffnet bzw. geschlossen.

Das Einbringen des Gases in die Reaktionslösung erfolgt über einen Gaseintragsrührer. Dieser saugt Gas aus der Gasphase an und fördert es durch Öffnungen in den Rotorblättern in die Flüssigphase. Zusätzlich gewährleistet ein Strombrecher eine bessere Durchmischung der Reaktionslösung. Eine Magnetkupplung (Parr Instrument GmbH, Typ: 2164 HC) verbindet den Rührer mit dem Rührwerk (CAT M.Zipperer GmbH, Typ: R100C). Mit diesem lassen sich Drehzahlen zwischen 40 und 2000 U/min einstellen. Aufgrund der beim Versuch herrschenden Temperaturen und der entstehenden Reibungswärme wird die Magnetkupplung mittels Kryostat (Huber, Typ: CC-K6 mit Pilot ONE) gekühlt, wobei die Kühlmitteltemperatur 6 °C beträgt.

Die Probenahme aus der Flüssigphase erfolgt über eine Bohrung in der unteren Seitenwand des Rührautoklaven. Diese ist mit einer Sintermetallfritte verschlossen, wodurch Feststoffpartikel zurückgehalten werden. Die Probenahmeleitung führt von der Bohrung über einen Kugelhahn mit elektrischem Aktuator zum Autosampler (HiTec Zang, Typ: IL-Autosam 360) der automatischen Probenahme (Abbildung 3.3). Der Autosampler und der Aktuator können während des Versuches per PC (Software: LiquiMaster light) angesteuert werden. Die Analyse der Gasphase erfolgt online über einen speziell angefertigten Gaschromatographen. Dieser besitzt ein Schleusensystem, mit dem die Probenahme aus dem Hochdrucksystem möglich ist. Gesteuert werden kann dieses System ebenso wie die Flüssigprobenahme über einen PC (Software: Agilent OpenLab CDS) [100].



Abbildung 3.3: Autosampler zur Probennahme [132].

Die gesamte Versuchsanlage steht in einer Einhausung, die abgesaugt wird. Die sicherheitstechnisch relevanten Überwachung der Wasserstoffkonzentration erfolgt über ein Gaswarnsystem (GMA 41 und CC28).

#### 3.1.2 Betrieb

Für die diskontinuierlichen Hydrierversuche werden definierte Mengen eines feuchten Katalysatorpulvers und einer festen Base sowie wässrige Edukt-Lösung bestimmter Konzentration in den Reaktor vorgelegt. Die Dichtigkeit des Reaktors wird vor Beginn der Experimente durch einen Drucktest mit Helium (70 bar) überprüft. Anschließend erfolgt eine Spülung der Versuchsanlage mit 15 bar Wasserstoff, um Spuren von Helium und Luft im Gasraum zu vermeiden.

Der Autoklav wird bei einer reduzierten Rührerdrehzahl von 250 rpm auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt. Bei dieser reduzierten Drehzahl ist nicht davon auszugehen, dass die Katalysatorpartikel dispergiert werden, wodurch das Ablaufen von Reaktionen bis zum Erreichen der Reaktionsbedingungen weitestgehend verhindert wird. Bei diesem Vorgehen liegt der Xylitol-Umsatz in der Regel zwischen 10 % und 13 %; bei schärferen Reaktionsbedingungen sind jedoch auch deutlich höhere Anfangsumsätze möglich. Parallel zum Aufheizen der Reaktionslösung wird der Druck im Rührautoklaven eingestellt. Bei Erreichen von Betriebsdruck und -temperatur wird die Rührerdrehzahl kontinuierlich auf 1000 rpm erhöht. Da nun eine deutlich bessere Durchmischung von Katalysatorpartikeln und Reaktanden vorliegt, wird dieser Zeitpunkt als Startpunkt des Experimentes festgelegt. Die Erhöhung der Rührerdrehzahl führt zu einer Abnahme der Temperatur von ca. 6 K. Dies kann einerseits durch den erhöhten Eintrag des unvollständig aufgeheizten Gases begründet sein und lässt andererseits auf eine ungenügende Durchmischung der Reaktionslösung während des Anfahrvorganges schließen. Eine stärkere Durchmischung der Lösung ist aufgrund des zunehmenden Anfangsumsatzes jedoch nicht möglich. Nach etwa 30 Minuten wird die eingestellte Betriebstemperatur wieder erreicht, was nur etwa 1,1 % der Versuchszeit entspricht. Daher spielt die Temperaturveränderung bei der Versuchsauswertung nur eine untergeordnete Rolle. Im Versuchsverlauf werden die Betriebsparameter für Druck und Temperatur über eine automatische Regelung konstant gehalten; während der Reaktion verbrauchter Wasserstoff wird dazu nachdosiert.

Zur Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsverläufe werden über die gesamte Versuchsdauer automatisch Proben aus dem System entnommen. Da die Leitung für die Probenahme aus der Flüssigphase nicht separat gespült werden kann, muss vor jeder Probenahme eine sogenannte "Spülprobe" entnommen werden. Diese muss mindestens das Volumen der Spülleitung umfassen ( $\approx 10$  g); die eigentliche Probenmenge beträgt dagegen nur ca. 4 g. Bei der Entnahme von Proben aus der Gasphase muss zuvor ebenfalls eine Spülung der an der Probenahme beteiligten Anlagenkomponenten erfolgen. Dazu wird eine Schleuse, ebenso wie bei der eigentlichen Probenahme, geöffnet, wodurch die entnommene Gasmenge das Leitungssystem spült.

Nach der letzten Probenahme wird die Versuchsanlage heruntergefahren. Dazu wird die Rührerdrehzahl auf 400 rpm vermindert, die Wasserstoff-Zufuhr geschlossen und die Reaktorheizung

ausgeschaltet. Nachdem die Reaktortemperatur unter 65 °C gesunken ist, wird der Rührer ausgeschaltet und der Druck durch Öffnen des nachgeschalteten Überströmventils abgelassen. Ist der Druck im Reaktor unter 2 bar gesunken, wird dieser mit Helium gespült, entleert und gereinigt.

## 3.2 Messung des pH-Wertes der Reaktionslösung

Im Reaktionssystem wird eine feste Base als Co-Katalysator eingesetzt. Um eine konstante katalytische Aktivität im Versuchsverlauf zu gewährleisten muss die Reaktionslösung einen konstanten pH-Wert aufweisen. Bei den durchgeführten Hydrierversuchen erfolgte die Messung des pH-Wertes fast ausschließlich offline in den entnommenen Flüssigkeitsproben. Dazu wurden eine pH-Mikro-Kombinationselektrode mit Glaskörper und integriertem Temperaturfühler (Modell: InLab Micro Pro-ISM) sowie ein tragbares pH/mV-Messgerät (Modell: Seven2Go S2-Basic) der Firma Mettler Toledo verwendet.

Bei ausgewählten Hydrierversuchen fand zudem eine online-Messung des pH-Wertes statt. Dazu wurde eine spezielle Elektrodenkonfiguration von der Firma Corr Instruments bezogen und in den Deckel des Rührkesselreaktors eingebaut (vgl. Abbildung 3.4). Die Messelektrode (Modell A2) besteht aus Zirkonoxid und kann bei Temperaturen bis zu 250 °C eingesetzt werden. Als Referenz wird eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet (Modell UltraDeg<sup>®</sup>), die bei Temperaturen zwischen 0 und 310 °C und bei Drücken bis maximal 137 bar eingesetzt werden kann. Damit die Referenzelektrode auch bei der stark reduzierend wirkenden Wasserstoff-Atmosphäre stabil ist, schützt ein sogenannter Equalizer die Sonde vor Reduktion. Das Spannungssignal, das als Differenz aus den Signalen der beiden Elektroden resultiert, wird von einem Analysator (Rosemount 56 Dual Channel Transmitter, Fa.: Emerson) angezeigt und kann mittels USB abgegriffen werden.

Die Umrechnung zwischen den aufgezeichneten Spannungssignalen und den zugehörigen temperaturabhängigen pH-Werten sollte mithilfe mehrerer Kalibriergeraden erfolgen. Dazu wurden Kaliumhydroxid-Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration hergestellt, deren pH-Wert in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 200 °C bekannt ist. Die Lösungen wurden in den Rührkessel eingefüllt und bei einem Helium-Druck (Inertgas) von 40 bar auf eine definierte Temperatur aufgeheizt. Das resultierende Spannungssignal sollte dem entsprechenden pH-Wert zugeordnet werden. Aufgrund der eingestellten Betriebsbedingungen war eine Druckabhängigkeit des pH-Wertes nicht zu erwarten.

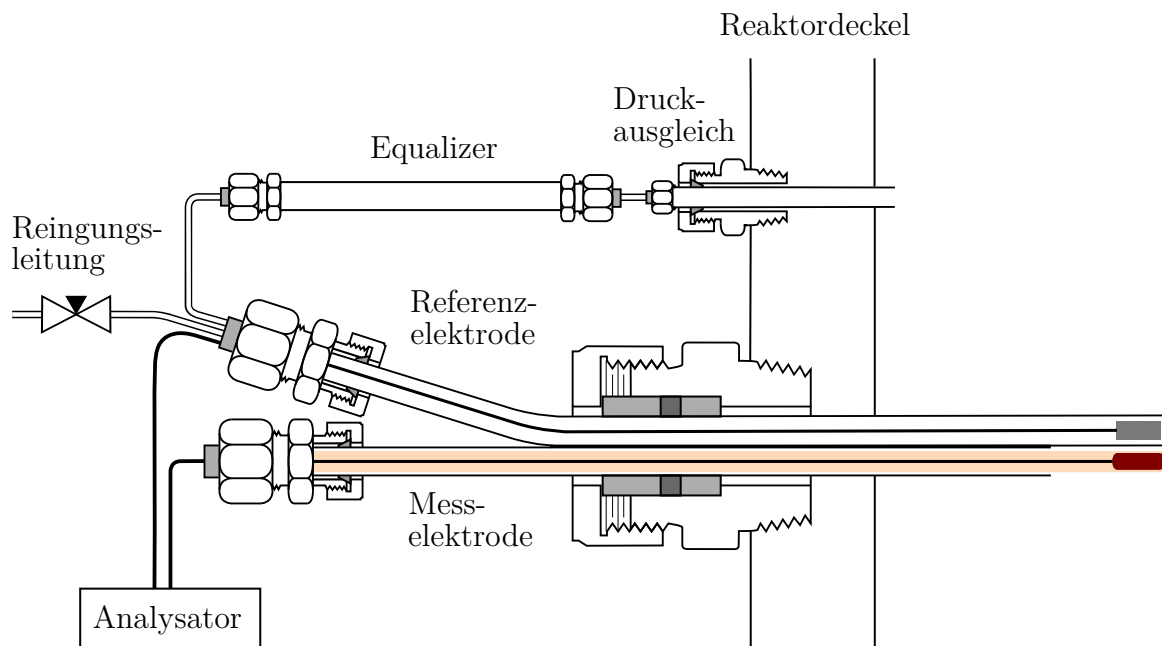


Abbildung 3.4: Anordnung der Elektroden zur online-Messung des pH-Wertes.

Bei den Kalibrierungen zeigte sich jedoch, dass das ausgegebene Spannungssignal nicht nur von der Lösungskonzentration und der Temperatur abhängig ist, sondern auch sensitiv auf Druckänderungen, Änderungen der Gasphasenkomponenten (Helium oder Wasserstoff) und die Variation der Rührerdrehzahl (d.h. die Umströmung und den Gaseintrag) reagiert. Die umfangreiche Kalibrierung aller Einflussfaktoren war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Es wurde jedoch eine vergleichende Darstellung ausgewählter Hydrierversuche vorgenommen, bei denen die zeitliche Änderung des resultierenden Spannungssignals qualitativ betrachtet wurde (siehe Abschnitt 7.1).

### 3.3 Durchführung von Adsorptionsmessungen

Die Messungen des Adsorptionsverhaltens der Komponenten der Xylitol-Hydrogenolyse erfolgen in einem absatzweise betriebenen Autoklaven (Abbildung 3.5). Der Versuchsaufbau besteht weiterhin aus einer Heizplatte (Heidolph MR-Hel-Standard), zwei Rührfischen, einer mit Thermalöl gefüllten Petrischale, einem Thermostaten (Heidolph EKT Hei-Con), einem Temperaturmessgerät mit Messfühler (Impac Tastotherm MP 1300-D), einer Druckanzeige (Kobald Kl. 1), einer Heliumgasflasche (Linde Helium 4.6), einem Stativ und der Peripherie. Der Autoklav wurde aus Edelstahl (1.4571) gefertigt und besitzt ein Fassungsvermögen von 40 mL. An seinem Deckel sind Leitungen für die Probeentnahme der Flüssigphase, den Druckablass der Gasphase und die Heliumzufuhr sowie das genannte Manometer installiert. Zur Abdichtung des Autoklaven während der Messungen wird eine PTFE-Dichtung verwendet. Über das Temperaturmessgerät wird die Temperatur der Adsorptionslösung im Inneren des Autoklaven kontrolliert. Die Beheizung des

Autoklaven erfolgt über ein Ölbad, dessen Temperatur wiederum über die Heizplatte eingestellt wird. Das für die Adsorptionsversuche benötigte Helium wird über ein Swagelock-Ventil in den Reaktor eingespeist.

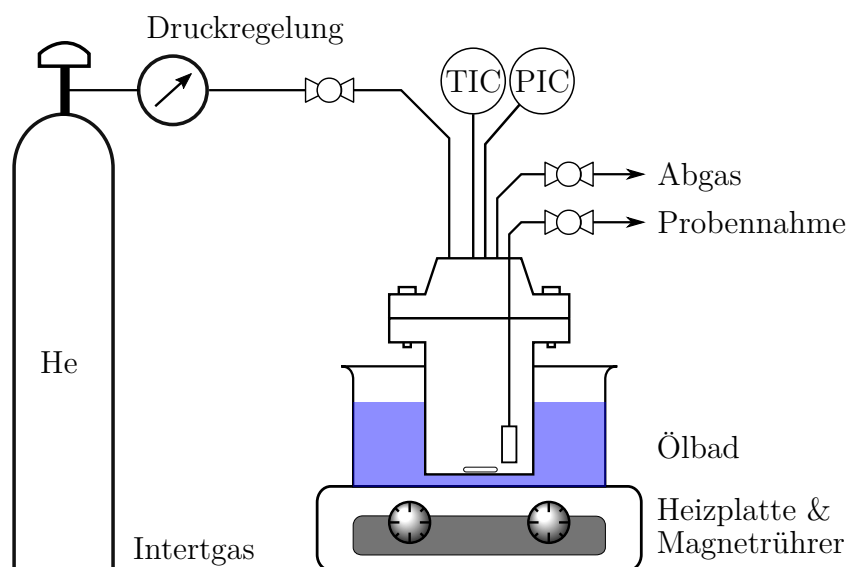


Abbildung 3.5: Versuchsappataur zur Bestimmung des Adsorptionsverhaltens der Komponenten der Xylitol-Hydrogenolyse.

Vor dem Start der Versuche wird das Ölbad zunächst auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, um die Aufheizphase der Adsorptionslösung im Autoklaven kurz zu halten. Für die Versuche werden jeweils 30 g wässrige Lösung der Komponenten Xylitol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin und Milchsäure angesetzt. Die Ausgangskonzentrationen dieser Adsorptionslösungen werden mittels bestehender Analytik quantitativ bestimmt. Anschließend wird die benötigte Katalysatormenge zu der Adsorptionslösung gegeben. Der Autoklav wird gasdicht verschlossen und die Adsorptionslösung unter Rühren auf die entsprechende Temperatur aufgeheizt. Um die Verdampfung der Komponenten und des Wassers im Autoklaven zu verhindern, wird ein Heliumdruck von 20 bar eingestellt. Nach Ablauf der Versuchszeit (1 Stunde) wird zunächst die Probenahmeleitung durch Entnahme einer Spülprobe gereinigt. Die nachfolgend entnommene Probe ist eine Suspension aus Reaktionslösung und Katalysator, deren Aufreinigung mit Hilfe eines Spritzenfilters (0,2  $\mu$ L) erfolgt. Nach Beendigung des Versuches wird die Probenahmeleitung mit Helium gespült, um Katalysatorrückstände zu entfernen. Nachdem der Autoklav abgekühlt ist, wird dieser geöffnet und mit Wasser gereinigt.

## 3.4 Analytik der Reaktionsprodukte

Eine grundlegende Voraussetzung für die kinetische Beschreibung der heterogen katalysierten Hydrogenolyse von Xylitol ist die Ausarbeitung einer geeigneten quantitativen Analytik für das betrachtete Reaktionssystem. Aufgrund der hohen Komplexität des Stoffsystemes und der Vielzahl der bei der Xylitol-Hydrogenolyse auftretenden Komponenten ist eine umfangreiche Analytik zur Erfassung aller Komponenten notwendig. Zur Untersuchung der Xylitol-Hydrogenolyse werden sowohl Flüssigkeitsproben, als auch Proben aus der Gasphase entnommen. Die quantitative Analyse der Flüssigphase erfolgt mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und offline-Gaschromatographie (GC), wodurch auch Substanzen mit geringer Konzentration genau analysiert werden können. Die quantitative Analyse der Gasphase erfolgt mittels online-GC, wobei über die Versuchsdauer Proben aus dem Reaktionssystem entnommen und direkt analysiert werden.

### 3.4.1 Produktspektrum der Xylitol-Hydrogenolyse

Bei der Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung treten eine Vielzahl an Haupt-, Folge-, und Nebenprodukten auf. Die identifizierten und quantifizierbaren Komponenten sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Neben diesen Komponenten treten bei der Hydrogenolyse von Xylitol abhängig von den Betriebsbedingungen sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase geringe bzw. vernachlässigbare Konzentrationen weitere Produkte auf, die jedoch nicht identifiziert werden konnten.

Durch die vorhandenen Komponenten werden hohe Anforderungen an die Analytik gestellt. Neben der hohen Anzahl der auftretenden Komponenten und den damit verbundenen kurzen Abstände zwischen einigen Retentionszeiten ist auch der Wassergehalt der zu analysierenden Proben problematisch. Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Analysemethoden ist es jedoch möglich, einen Großteil des Produktspektrums der Hydrogenolyse analytisch nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.



Tabelle 3.1: Signifikante Komponenten des Stoffsystems der Xylitol-Hydrogenolyse [133, 134].

	Komponente	Formel	$M$ /g mol <sup>-1</sup>	Smp /°C	Sdp /°C
Hauptkomponenten	Xylitol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	152,15	94	216
	Ethylenglycol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,07	-13	197
	Propylenglycol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	76,09	-60	188
	Glycerin	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,09	18	290
	Milchsäure	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	90,08	17	122
Organische Säuren	Glycolsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	76,05	80	100
	Ameisensäure	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46,03	8	101
	Essigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60,05	17	118
Alkohole	Methanol	CH <sub>4</sub> O	31,04	-98	65
	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	-114	78
	<i>n</i> -Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	-126	97
	Iso-Propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,10	-90	82
	Aceton	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	-95	56
	2-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	-115	100
	<i>n</i> -Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,12	-90	118
	1,3-Propandiol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	76,10	-28	214
	1,2-Butandiol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	-114	191
	1,4-Butandiol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	20	235
	2,3-Butandiol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90,12	8	183
	1,2-Pentandiol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	104,15	-40	209
	Erythritol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	122,12	122	331
	Threitol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	122,12	~ 89	330
Gase	Kohlenstoffmonoxid	CO	28,01	-205	-192
	Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	44,01	-57	-78
	Methan	CH <sub>4</sub>	16,04	-182	-161
	Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	-183	-89
	Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,10	-188	-42
	Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	-138	-0,5
	Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	-130	36
Feststoffe	Calciumcarbonat	CaCO <sub>3</sub>	100,09	>825	

### 3.4.2 Gaschromatographie - Flüssigphase

Bei der Gaschromatographie durchströmt die zu analysierende Probe gemeinsam mit der mobilen Phase (inertes Trägergas) die Trennsäule. Daher muss die aufzutrennende Probe entweder ein Gas sein oder durch Wärmezufuhr verdampfen, ohne sich dabei zu zersetzen. Durch die unterschiedlich starken Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit der stationären Phase erfolgt die Auftrennung des Probengemisches. Die Zeit, die eine Komponente benötigt, um die Säule zu durchströmen ist von der Stärke dieser Wechselwirkungen abhängig und wird Retentionszeit genannt. Zur Analyse der Proben steht ein Gaschromatograph der Firma Agilent Technologies (Typ 7820A) zur Verfügung (Abbildung 3.6). Als chromatographische Trennsäule wird eine Kapillarsäule vom Typ DB-23 der Firma Agilent verwendet. Die Analyse der einzelnen Komponenten erfolgt mittels Flammenionisationsdetektor (FID). Da einige der Substanzen in der Reaktionslösung bei den eingestellten Temperaturen nicht verdampfen oder sich zersetzen, ist eine Derivatisierung der Proben notwendig. Dazu wird ein Aliquot der Proben mit der 10-fachen Menge eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und Pyridin (Verhältnis 3:1) versetzt und für etwa 48 Stunden acetyliert. Für die quantitative Auswertung der Probengemische wird eine Kalibrierung der GC-Analytik mit externen Standards, d.h. Verdünnungsreihen der jeweiligen Reinsubstanzen, durchgeführt. Die Auswertung der detektierten Signale (Chromatogramme) erfolgt dabei mit der Software EZChrom (Scientific Software Inc.). Der genaue Betrieb des Gaschromatographen, die eingestellten Analysebedingungen sowie das Vorgehen bei der Auswertung der Chromatogramme sind dem Anhang (Abschnitt A.2) zu entnehmen.

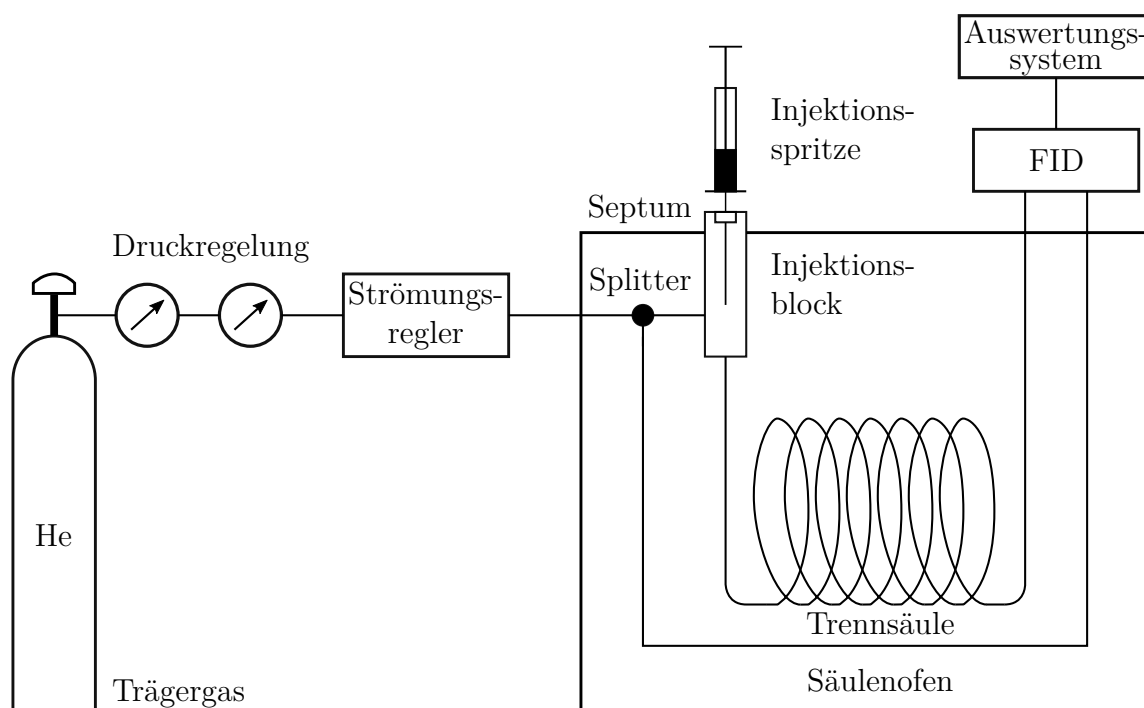


Abbildung 3.6: Aufbau eines Gaschromatographen [100].

### 3.4.3 Gaschromatographie - Gasphase

Der Gaschromatograph zur Analyse der Gasphase ist eine Spezialanfertigung, sodass eine Entnahme und direkte Analyse von Proben aus einem Hochdrucksystem möglich ist (Abbildung 3.7). Mit ihm ist die Analyse von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie von polaren (z.B. Alkohole) und unpolaren (i.d.R. Alkane) organischen Molekülen möglich. Für die Analyse der Gasphase wird ein Gaschromatograph der Firma Agilent (Typ: 7890B) verwendet. Die gasförmigen Proben werden über ein Schleusensystem aus dem Reaktor entnommen, in die beiden Probenschleifen geleitet und auf Umgebungsdruck entspannt. Der Inhalt der ersten Probenschleife wird zunächst auf einer Kapillarsäule vom Typ HP-INNOWax der Firma Agilent geleitet (Trennsäule (1)). Während hier eine chromatographische Auftrennung der polaren Komponenten erfolgt, können unpolare Komponenten nahezu ohne Rückhalt durchströmen. Die unpolaren Komponenten werden in der nachgeschalteten PLOT-Säule vom Typ GS-GasPro der Firma Agilent aufgetrennt (Trennsäule (2)). Der Inhalt der zweiten Probenschleife wird auf eine gepackte Säule vom Typ ShinCarbon der Firma Restek geleitet (Trennsäule (3)). Hier werden die vorhandenen Permanentgase (Kohlenstoffmonoxid und -dioxid) aufgetrennt, während die restlichen Komponenten am Säulenanfang zurückgehalten werden. Anschließend erfolgt die Umsetzung der Permanentgase zu Methan mit Hilfe eines Methanizers (Nickel-Katalysator). Die aufgetrennten Komponenten werden mittels zwei FIDs analysiert.

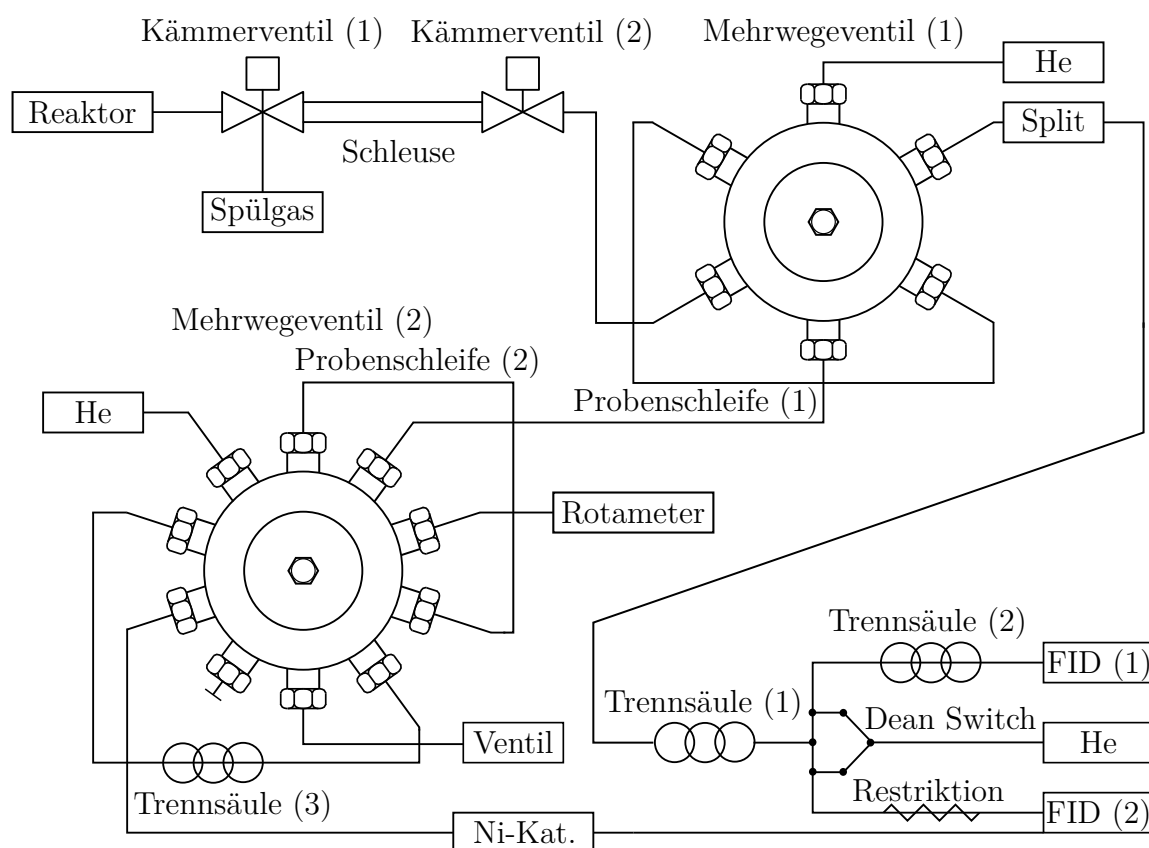


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des internen Aufbaus des online-GCs.

Für die Auswertung der detektierten Signale wird die Software OpenLAB CDS (Agilent Technologies) verwendet. Für die quantitative Auswertung, d.h. die Umrechnung der Peakflächen in Konzentrationsmaße, wird eine Kalibrierung durchgeführt. Dazu stehen unterschiedliche Prüfgase mit verschiedener Konzentration der einzelnen Komponenten zur Verfügung. Der genaue Betrieb des Gaschromatographen, die eingestellten Analysebedingungen sowie das Vorgehen bei der Auswertung der Chromatogramme sind im Anhang (Abschnitt A.3) aufgeführt.

Eine gemeinsame Bilanz der Flüssigphase und der Gasphase kann jedoch nur erfolgen, wenn die Bilanzierung der Komponenten in demselben Bezugssystem erfolgt. Daher ist eine Umrechnung der Stoffmengenanteile der Gasphasenkomponenten  $y_i$  notwendig. Dazu wird zunächst das Volumen der Gasphase  $V_G$  aus der Differenz zwischen dem Reaktorvolumen  $V_{\text{Reaktor}}$  und dem Flüssigkeitsvolumen  $V_{\text{Lsg}}$  zum Zeitpunkt der Probenahme berechnet. Über das ideale Gasgesetz und die jeweiligen Betriebsbedingungen der Versuche (Druck und Temperatur) sowie das Gasphasenvolumen wird dann die Gesamtstoffmenge der entsprechenden Komponente in der Gasphase bestimmt. Durch Bezug auf das Flüssigkeitsvolumen zu diesem Zeitpunkt ist eine Umrechnung des Gasphasenanteils in die äquivalente Flüssigphasenkonzentration  $c_i$  möglich.

$$V_G(t) = V_{\text{Reaktor}} - V_{\text{Lsg}}(t) \quad (3.1)$$

$$n_i(t) = y_i \cdot \frac{p \cdot V_G(t)}{R \cdot T} \quad (3.2)$$

$$c_i(t) = \frac{n_i(t)}{V_{\text{Lsg}}(t)} \quad (3.3)$$

#### 3.4.4 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Bei der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie wird die Trennsäule von der flüssigen Probe und der flüssigen mobilen Phase (Eluent) durchströmt. Dabei finden Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und den einzelnen Komponenten, zwischen der stationären und der mobilen Phase sowie zwischen der mobilen Phase und den zu analysierenden Komponenten statt. Die Trennung der einzelnen Komponenten basiert auf den vier Prinzipien Adsorption, Ionenaustausch und -ausschluss sowie Verteilung. Bei der verwendeten HPLC ist das vorrangige Prinzip der Ionenausschluss. Hierbei besitzt das verwendete Sorbens eine definierte Porengröße, sodass Komponenten bestimmter Molekülgröße nicht eindringen können und gegenüber kleineren Molekülen ausgeschlossen werden. Die einzelnen Komponenten werden durch die Überlagerung der Trennprinzipien unterschiedlich stark in der Säule zurückgehalten und verlassen diese nach ihrer charakteristischen Retentionszeit. Die Analyse der Proben erfolgt mit einer HPLC der Firma Knauer (Produktlinie: Smartline; vgl. Abbildung 3.8). Als chromatographische Trennsäule wird eine Ionenausschlusssäule vom Typ Rezex ROA organic acid H<sup>+</sup> der Firma Phenomenex verwendet. Um eine beschleunigte Alterung der Trennsäule durch Schwebeteilchen

(aus Eluent und Proben) zu vermeiden, wird diese mit Hilfe einer “Guard Column” geschützt. Als Eluent wird entgaste Schwefelsäure mit einer Konzentration von  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  und einer Fließgeschwindigkeit von  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  verwendet. Für die Detektion der Komponenten stehen sowohl ein Brechungsindexdetektor (RID; Waters, Typ 2414) als auch ein UV-Detektor (UVD; Knauer, Typ 2500) zur Verfügung. Letzterer wird mit einer konstanten Wellenlänge von  $210 \text{ nm}$  betrieben. Die Auswertung der detektierten Signale erfolgt mit Hilfe der Software ChromGate (Fa.: Knauer). Für die Kalibrierung wird analog zu dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Verfahren vorgegangen, mit dem Unterschied, dass keine Vorbehandlung der Proben notwendig ist. Der genaue Betrieb der HPLC die eingestellten Analysebedingungen sowie das Vorgehen bei der Auswertung der Chromatogramme sind dem Anhang (Abschnitt A.4) zu entnehmen.

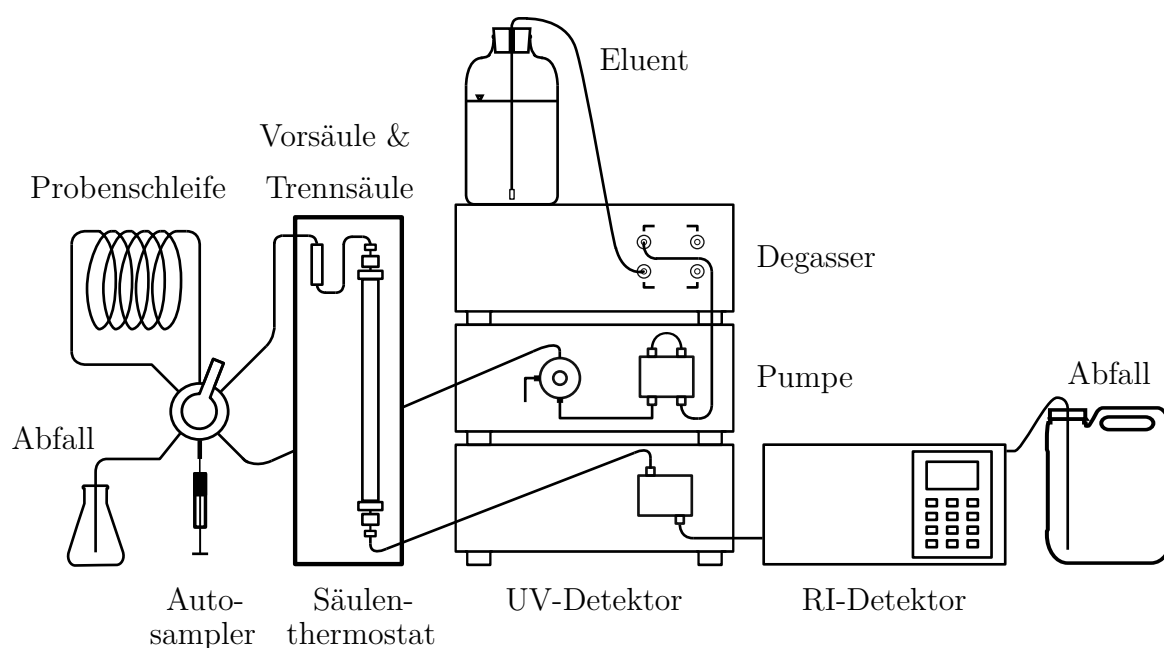


Abbildung 3.8: Aufbau einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie [100].

### 3.4.5 Carbonat-Bestimmung

Neben der Analyse der Gasphase und der Flüssigphase muss das Reaktionssystem auch auf mögliche Feststoffe untersucht werden. Die Bestimmung von gebildeten Carbonaten kann ausschließlich nach Versuchsende erfolgen. Dazu wird die in Abbildung 3.9 abgebildete Messapparatur verwendet.

Zu Beginn der Bestimmung wird ein Aliquot der Reaktionslösung (70-80 g) in den Zweihalskolben überführt und der Scheidetrichter wird vollständig mit Wasser gefüllt. Die Apparatur wird anschließend luftdicht verschlossen und der Hahn des Scheidetrichters geöffnet. Durch den bestehenden Unterdruck im System ist kein Auslaufen des Wassers möglich. Zeitgleich mit dem Einschalten des Magnetrührers wird über das Septum Salzsäure im Überschuss (6 molar, ca.

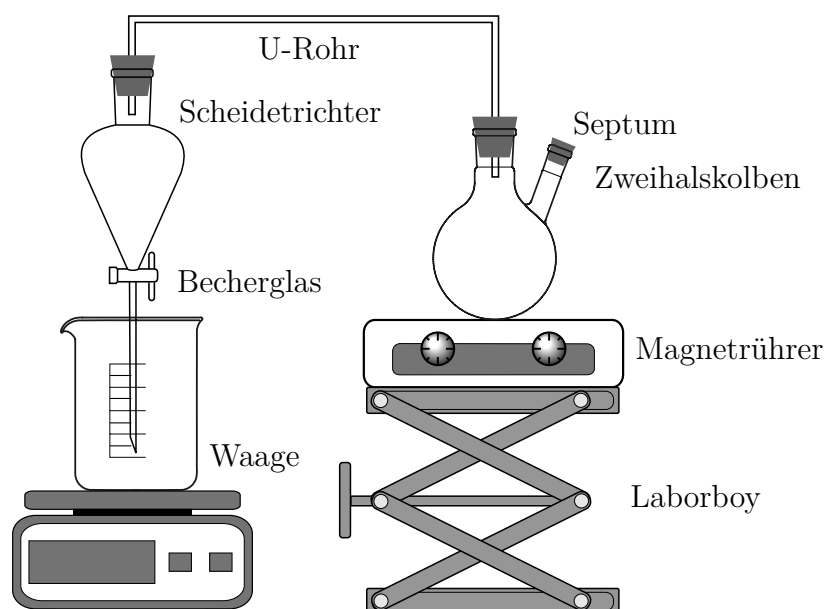


Abbildung 3.9: Versuchsanordnung zur Carbonat-Bestimmung.

65 g) zu der Reaktionslösung dosiert. Dadurch ist eine vollständige Umsetzung sichergestellt. Durch die Reaktion zwischen der Salzsäure und den Carbonaten in der Reaktionslösung, wird Kohlenstoffdioxid gebildet. Sowohl durch das Volumen der zudosierten Salzsäure, als auch durch das Volumen des ausgegasteten Kohlenstoffdioxides wird das äquivalente Volumen an Wasser aus dem Scheidetrichter verdrängt. Bei konstanter Dichte des Wassers ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ) kann das erzeugte Volumen an Kohlenstoffdioxid  $V_{\text{CO}_2}$  aus der Differenz zwischen der zudosierten Säuremenge  $m_{\text{HCl}}$  und der verdrängten Wassermenge  $m_{\text{Verdr}}$  berechnet werden.

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{Verdr}} - m_{\text{HCl}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.4)$$

Über das ideale Gasgesetz wird anschließend die Stoffmenge des gebildeten Kohlenstoffdioxides  $n_{\text{CO}_2, \text{Aliq}}$  bestimmt ( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $p=1,01325 \text{ bar}$ ). Diese entspricht der Stoffmenge an Carbonat im vorgelegten Aliquot  $n_{\text{CO}_3^{2-}, \text{Aliq}}$ .

$$n_{\text{CO}_2, \text{Aliq}} = n_{\text{CO}_3^{2-}, \text{Aliq}} \quad (3.5)$$

Im Verlauf der Hydrierversuche findet eine Akkumulation der Carbonate im Reaktionssystem statt, während die Flüssigphase durch die Probenahme abnimmt. Daher muss für eine Bilanzierung zunächst die Gesamtstoffmenge der Carbonate im Reaktionssystem  $n_{\text{CO}_3^{2-}}$  berechnet werden, die wiederum auf das Volumen der Flüssigphase zu Reaktionsbeginn  $V_{\text{Lsg, Anfang}}$  bezogen wird. Durch die Entnahme von Flüssigkeitsproben aus dem Reaktionssystem stehen nach jeder Probenahme etwa 0,8 % der Reaktionskomponenten nicht mehr für die Bildung von Carbonaten zur Verfügung. Daher wird die im Reaktionssystem gebildete Carbonatmenge

mit der durchgeführten Berechnung geringfügig unterschätzt. Eine Korrektur dieses Fehlers ist jedoch nicht möglich, da die Zusammensetzung der Reaktionslösung im Versuchsverlauf variiert und nicht bekannt ist, zu welchem Anteil die einzelnen Komponenten im Reaktionssystem zur Carbonatbildung beitragen.

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CO}_3^{2-}, \text{Aliq}} \cdot \frac{V_{\text{Lsg, Ende}}}{V_{\text{Lsg, Aliq}}} \quad (3.6)$$

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}}}{V_{\text{Lsg, Anfang}}} \quad (3.7)$$

### 3.4.6 Polymeranalytik

Zur Verifizierung der Polymerbildung werden Reaktionslösungen von ausgewählten Hydrierversuchen mittels  $^1\text{H}$ -NMR und DOSY analysiert. Dazu wird die Reaktionslösung zunächst von dem Katalysator und der festen Base mittels Zentrifuge (Rotina 380, Fa.: Andreas Hettich GmbH & Co.KG) bei 8000 U/min und anschließendem Filtern des Überstandes (Spritzenfilter PA, 0,2  $\mu\text{m}$ ) befreit. Das in den Lösungen enthaltene Wasser wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers ( $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ) abgetrennt. Der Bodensatz wird in DMSO (Dimethylsulfoxid) gelöst und in die Analyse-Röhrchen überführt. Die NMR-Messungen erfolgen an einem Bruker Avance III NMR-Spektrometer mit 600 MHz Protonenfrequenz. Die DOSY werden mit nicht drehenden Proben bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  in Wilmad 335 Röhrchen (Durchmesser: 3 mm) bei einem Stickstoffgasfluss von  $500\text{ L h}^{-1}$  durchgeführt. Das verwendete Pulsprogramm ist eine spezielle Oneshot-Sequenz der Manchester NMR Methodology Group [135]. Die DOSY-Messungen werden als Pseudo-2D-Experimente, bestehend aus 12 eindimensionalen Spektren mit quadratischer Erhöhung der Gradientenfeldstärke (10 auf 80 %), durchgeführt. Die Intergradientenverzögerungs- oder Diffusionszeit wird auf 15 ms eingestellt, während die entsprechende Länge des Gradientenimpulses 1,8 ms beträgt. Die Analyse der DOSY-Rohdaten erfolgt mit Hilfe der DOSYToolbox (Version 2.5) [136] und Matlab (Version 2014) zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus der Reihe der stufenweise abgeschwächten 1D-Spektren.

## 3.5 Charakterisierung des Katalysators

Der verwendete Katalysator wurde ausgiebig mit den nachfolgend beschriebenen Methoden untersucht. Dies war besonders in Hinblick auf die geplante Reaktormodellierung notwendig, bei der die erhaltenen Messdaten verwendet werden.

## Helium-Pyknometrie

Die Helium-Pyknometrie ist eine Messmethode zur Bestimmung der Festkörperdichte eines Materials. Dazu werden ca. 0,8 g des getrockneten Katalysators in einen speziellen zylinderförmigen Behälter eingewogen. Dieser Behälter wird in das entsprechende Analysegerät gestellt (Pycnomatic ATC EVO, Fa. Porotec), das luftdicht verschlossen wird. Die Messung findet dann bei einer konstanten Temperatur von 20 °C statt.

## Quecksilberporosimetrie

Die Scheindichte des eingesetzten Katalysators wird mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Dazu werden ca. 100 mg des getrockneten Katalysatormaterials in ein spezielles Probengefäß (Dilatometer) eingefüllt. Das Dilatometer wird anschließend in das verwendete Messgerät (Pascal 140/440 EVO, Fa. Porotec) eingebaut und die Zudosierung des Quecksilbers gestartet.

## Physisorption

Aus den Physisorptionemessungen werden z.B. Informationen über Porenoberfläche oder -größe des porösen Katalysators gewonnen. Für die Messung werden ca. 190 mg des kommerziell erhaltenen Katalysators (Trockenmasse ca. 100 mg) in ein Adsorptionsgefäß eingewogen. Dieser wird für 8 Stunden im Hochvakuum bei einer Temperatur von 120 °C getrocknet. Das dazu verwendete Gerät ist ein Smart VacPrep der Firma Micromeritics. Anschließend wird die Adsorptionsmessung an einem ebenfalls von Micromeritics bezogenen 3Flex durchgeführt. Bei der Siedetemperatur des Stickstoffs (-196 °C) werden die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen mit dem Adsorptiv Stickstoff über einen Relativdruckbereich von 0,00 bar bar<sup>-1</sup> bis 0,99 bar bar<sup>-1</sup> aufgenommen. Aus den erhaltenen Daten können dann die spezifische Oberfläche mittels BET-Modell, die Porenoberfläche und das Porenvolumen mittels BJH-Modell<sup>1</sup> sowie die mittlere Porengröße bestimmt werden.

## Chemisorption

Informationen zu der Partikelgröße und der Dispersion der Aktivkomponente (Platin) auf der Katalysatoroberfläche können über eine Chemisorptionsmessung erhalten werden. Ebenso wie bei den Physisorptionemessungen wird der Katalysator vor den Messungen zunächst bei 120 °C und für 8 Stunden im Hochvakuum getrocknet (Gerät: Smart VacPrep). Anschließend werden ca. 100 mg des getrockneten Katalysators in ein Chemisorptionsröhrchen eingewogen und bei 400 °C

---

<sup>1</sup>Barrett-Joyner-Halenda; Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, Porenoberfläche und des Porenvolumens auf Grundlage der Adsorptions- und Desorptionsisothermen



für 3,5 Stunden sowie zusätzlich für 2 Stunden bei 410 °C unter kontinuierlichem Wasserstofffluss reduziert. Das verwendete Messgerät ist das 3Flex der Firma Micromeritics. Damit werden zwei Isothermen vermessen, aus deren Differenz die Chemisorptionsisotherme resultiert. Die erste Isotherme beschreibt die Summe aus Physisorption und Chemisorption. Bei einer Evakuierung wird anschließend physisorbiertes Messgas von der Oberfläche entfernt, während die aktiven Zentren blockiert bleiben. Die zweite Isotherme ist daher eine reine Physisorptionsisotherme. Unter Verwendung der Freundlich- und der Langmuirisotherme können dann die Metalloberfläche, die Dispersion und die Kristallgröße bestimmt werden.

## **Partikelgrößenbestimmung**

Die Bestimmung der Partikelgröße des verwendeten Katalysators und des eingesetzten Calciumhydroxides erfolgt mittels Laserbeugungsspektrometer (HELOS KR, Fa. Sympatec). Dabei werden die Proben in Wasser suspendiert und in das Gerät gegeben. In dem Spektrometer befindet sich ein gebündelter Laserstrahl, der durch die Partikel gestreut bzw. gebeugt wird. Das dadurch erzeugte Laserbeugungsmuster korreliert eindeutig mit der Partikelgrößenverteilung der Probe. Um eine Sedimentation der Partikel zu vermeiden, werden die Suspension innerhalb des Gerätes kontinuierlich gerührt.

## **Rasterelektronenmikroskop (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Katalysatoroberfläche mittels eines gebündelten Elektronenstrahls abgetastet, sodass die Oberflächenstruktur bildlich festgehalten werden kann. Um Wechselwirkungen der Elektronen mit Luftmolekülen zu vermeiden, wird dabei im Hochvakuum gearbeitet. Durch vergleichende Messungen sowohl mit dem "rohen" Katalysator, als auch mit einem Katalysator, der bereits in einem Hydrierversuch eingesetzt wurde, können Veränderungen der Katalysatorstruktur detektiert werden. Für die Messungen wird das Gerät Zeiss DSM 982 Gemini verwendet, wobei Vergrößerungen im Bereich von 500 bis 10000 eingestellt werden.

In den Hydrierversuchen wird eine feste Base eingesetzt, die sich auf der Katalysatoroberfläche und in den Poren des Katalysators absetzen kann. Um diese zu entfernen wird der Katalysator mit Essigsäure und anschließend mit Wasser gewaschen, bis die Waschlösung einen neutralen pH-Wert besitzt. Um sicherzustellen, dass bei den REM-Messungen ausschließlich Veränderungen in der Katalysatorstruktur beurteilt werden, finden zusätzlich EDX-Messungen des "gebrauchten" Katalysators mit einem Gerät von ThermoFischer statt.

## 3.6 Untersuchung des Verblockungsverhaltens von Festbettreaktoren

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl Suspensionsreaktoren, als auch Reaktoren mit einer festen Anordnung des Katalysators betrachtet. Für die praktische Umsetzung der Festbettreaktoren muss geklärt werden, ob die Förderung der eingesetzten Basen-Suspension durch ein gepacktes Bett (bestehend aus Granulat oder Extrudat) bzw. durch einen Monolithen möglich ist. Dazu wurde eine Versuchsanordnung aufgebaut, mit der Druckverlustmessungen über einen fest angeordneten Katalysator durchgeführt werden können (vgl. Abbildung 3.10).

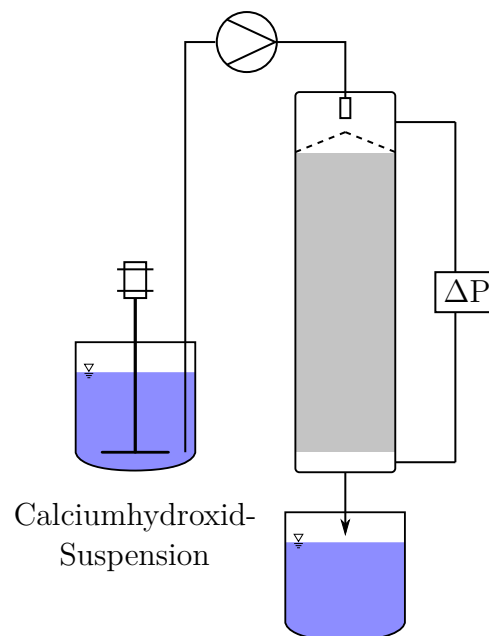


Abbildung 3.10: Versuchsanordnung zur Messung des Druckverlustes über eine gepackte Schüttung oder einen Monolithen [137].

Im Betrieb wird eine Calciumhydroxid-Suspension definierter Konzentration ( $15$  oder  $45 \text{ g L}^{-1}$ ) unter ständigem Rühren homogen durchmischt. Mittels einer Zahnrad-Förderpumpe (Typ: E-2000, Fa.: Thomafluid) wird die Suspension von oben auf das gepackte Bett gefördert. Der Druckverlust, der durch die Verblockung der Schüttung bzw. des Monolithen entsteht, wird mit Hilfe eines digitalen Drucksensors gemessen (Typ: El-Press P-506, Fa.: Bronkhorst). Die Aufzeichnung der gemessenen Signale erfolgt über die Software Flowplot (Version 3.35) der Firma Bronkhorst.

## 4 Voruntersuchungen zum Reaktionsablauf

Für die Evaluierung des Reaktionsnetzwerkes der Xylitol-Hydrogenolyse und die Aufstellung der intrinsischen Reaktionskinetik ist die Durchführung von Hydrierversuchen notwendig, deren Ablauf nicht durch äußere Einflussfaktoren gestört wird. Beispiele für solche Faktoren sind die Verwendung verschiedener Katalysatorchargen, eine mögliche katalytische Aktivität der Einbauten des Reaktors sowie Stofftransporteinflüsse. Um diese Einflussgrößen auszuschließen, wird zunächst ein Vergleichsversuch zur Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung durchgeführt (nachfolgend: Standard-Hydrierversuch). Die Verläufe des Xylitol-Restanteiles, der Ausbeuten der wichtigsten Produkte dieses Versuches und der Summe der Ausbeuten aller quantifizierten Produkte sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Das Reaktionssystem besteht neben den Zielprodukten Ethylenglycol und Propylenglycol hauptsächlich aus dem Zwischenprodukt Glycerin und dem Nebenprodukt Milchsäure. Zudem liegen in der Flüssigphase eine Vielzahl weiterer Komponenten mit geringer Konzentration vor, die im HPLC-Chromatogramm bei diesem Hydrierversuch gesamt einen Flächenanteil von ca. 6,9 % besitzen. Beispielsweise konnten Glycolsäure, Ameisensäure und Essigsäure in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Außerdem war eine Identifizierung und Quantifizierung verschiedener ein- und mehrwertiger Alkohole mittels GC-Analytik möglich. Durch die Analyse der Gasphase konnten weiterhin geringe Konzentrationen verschiedener Alkane und einfacher Alkohole identifiziert und quantifiziert werden. Ein Verdampfen der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse fand nicht statt. Ein Feststoff, der sich am Boden des Hydrierreaktors ablagerte, wurde als Calciumcarbonat identifiziert. Die Bestimmung des Carbonatgehaltes ist jedoch nur nach Versuchsende möglich. Bei Einbeziehung von Gas-, Flüssig- und Feststoffphase zur Berechnung der Massenbilanz ist die Bilanz dieses Versuches für den gesamten Reaktionsverlauf geschlossen. Nimmt die Massenbilanz Werte über 100 % an, kann dies auf Messungenauigkeiten der verwendeten Analysegeräte zurückzuführen sein.

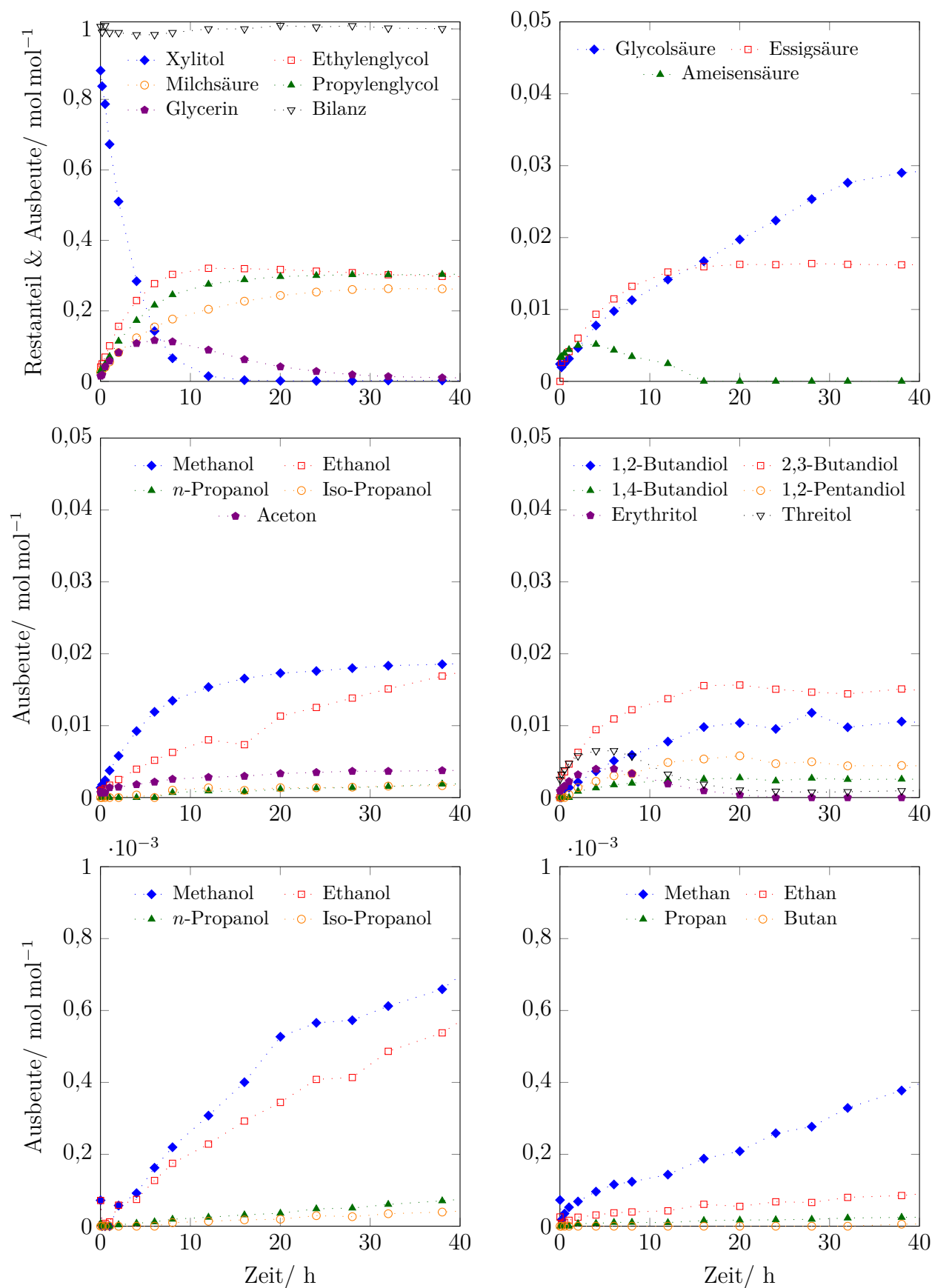


Abbildung 4.1: Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ; oben: Flüssigphase-HPLC, Mitte: Flüssigphase-GC, unten: Gasphase-GC).

Bei der Berechnung der reaktionstechnischen Größen (Umsatzgrad, Restanteil, Ausbeute und Selektivität) werden die Konzentrationen der Komponenten auf die Xylitol-Konzentration der Vorlagelösung bezogen (siehe Anhang Abschnitt A.1). Dies ist notwendig, da während des Anfahrvorganges des Reaktionssystems, d.h. vor dem Versuchsbeginn, bereits ein gewisser Xylitol-Umsatz und somit auch Produktbildung stattfindet. Die korrekte Bestimmung der Massenbilanz ist nur mit dieser Vorgehensweise möglich. Im Gegensatz dazu werden für die rechnergestützte Anpassung der Reaktionskinetik die Konzentrationen am Versuchsbeginn als initiale Konzentrationen gewählt. Dies ist erforderlich, da eine korrekte mathematische Beschreibung des Reaktionsgeschehens erst bei konstanten Betriebsparametern (Druck und Temperatur) und einer homogenen Durchmischung des Reaktionssystems möglich ist.

## 4.1 Blindumsatz und Homogenreaktion

Ein Blindumsatz liegt vor, wenn Teile der Versuchsanlage, die mit der Reaktionslösung in Kontakt stehen, katalytisch aktiv sind. Der sich einstellende Umsatz ist dabei einerseits von der katalytischen Aktivität der jeweiligen Komponente und andererseits von der Kontaktzeit mit der Reaktionsphase abhängig. Findet Blindumsatz statt, kann die katalytische Aktivität des Katalysators nicht mehr eindeutig bestimmt werden. Ebenso ist die korrekte Identifizierung des Produktspektrums nicht sichergestellt. Um das Vorliegen eines Blindumsatzes auszuschließen wurde der Standard-Hydrierversuch in Abwesenheit des Aktivkohle-Katalysators durchgeführt ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $10\text{ Gew.\% Xylitol}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ). Dabei findet keine Umsetzung und keine Isomerisierung des Xylitols statt, wodurch ein Blindumsatz ausgeschlossen werden kann. Eine Verfälschung der katalytischen Aktivität im Reaktionssystem durch katalytisch aktive Einbauten ist daher ausgeschlossen.

Die Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung findet an einem Aktivkohle-Katalysator mit einer festen Base als Co-Katalysator statt. Demzufolge gibt es Teilschritte im Reaktionssystem, die aufgrund des Aktivkohle-Katalysators heterogen katalysiert sind und ebenso gibt es Teilschritte, die durch die gelöste Base homogen katalysiert werden. Unter günstigen Bedingungen (hohe Temperaturen und hoher Druck) können hohe Aktivierungsenergien jedoch auch ohne die Anwesenheit eines Katalysators überwunden werden. Die ursprünglich heterogen katalysierte Reaktion kann dann homogen ablaufen. Aufgrund der Betriebsbedingungen, die in der Literatur für die Hydrogenolyse von Xylitol als geeignet angegeben werden (Temperatur bis  $245\text{ °C}$ , Druck bis  $124\text{ bar}$ ; vgl. Abschnitt 2.2.2) ist der Ablauf entsprechender Homogenreaktionen nicht ausgeschlossen. Analog zu Abbildung 2.15 ist der erste Schritt der Umsetzung des Xylitols eine metallkatalysierte Dehydrierung zu Xylose, wobei die Bildung der entsprechenden Isomere von

Xylitol und Xylose erfolgen kann. Da im durchgeführten Hydrierversuch keine Umsetzung des Xylitols stattfand, ist ein homogener Ablauf dieser Reaktion bei den gewählten Bedingungen (Temperatur und Druck) auszuschließen. Da Xylitol auch bei Einsatz der festen Base nicht umgesetzt wird, bestätigt dieser Versuch weiterhin, dass der erste Schritt der Xylitol-Hydrogenolyse metallkatalysiert ist.

## 4.2 Eigenschaften des verwendeten Katalysators

### Physikalische Katalysatoreigenschaften

Der ausgewählte kommerzielle Katalysator besteht aus einem Aktivkohle-Träger, der mit 5 Gew.% Platin beladen ist. Er hat eine sehr breite Verteilung der Katalysatorpartikel mit einem Durchmesser der Katalysatorkörner zwischen 0,5 und 200  $\mu\text{m}$ ; der  $x_{50}$ -Durchmesser beträgt 24,995  $\mu\text{m}$  (vgl. Anhang Abbildung A.4). In den Hydrierversuchen wird das feucht gelieferte Katalysatorpulver (Trocknungsverlust: 52,3 Gew.%) in der Reaktionslösung suspendiert.

Mit Hilfe einer Physisorptionsmessung können weiterführende Informationen (z.B. Porenoberfläche oder -größe) über den porösen Katalysator erhalten werden. Die ausgewerteten Ergebnisse der Physisorption (Desorptionsisotherme) zeigt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Physisorption.

BET-Oberfläche $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Porenoberfläche (BJH) $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Porenvolumen (BJH) $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Mittlere Porengröße nm
774,0	298,6	0.32	4.3

Weiterhin können Informationen über die Partikelgröße und die Dispersion der Aktivkomponente (Platin) auf der Katalysatoroberfläche über eine Chemisorptionsmessung erhalten werden. Die ausgewerteten Ergebnisse der Chemisorption zeigt Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Chemisorption.

Dispersion %	Metalloberfläche $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Kristallgröße (hemisphärisch) nm
41,1	5,1	2,8

Für die Durchführung der Hydrierversuche und die daraus erfolgende Auslegung verschiedener Reaktorkonzepte ist die Kenntnis der Dichte, vor allem von Scheindichte und Festkörperdichte, des Aktivkohle-Katalysators Voraussetzung. Mit Hilfe der Helium-Pyknometrie konnte die

Festkörperdichte des Katalysatormaterials bestimmt werden. Diese beträgt für den eingesetzten Aktivkohle-Katalysator  $2022 \text{ kg m}^{-3}$ .

Die Quecksilberporosimetrie wurde verwendet, um die Scheindichte des porösen Aktivkohle-Katalysators zu bestimmen; diese beträgt  $635 \text{ kg m}^{-3}$ . Aus diesen Dichten kann mittels Gleichung 4.1 die Porosität des verwendeten Katalysators bestimmt werden; diese beträgt 68,6 %.

$$\varepsilon_{\text{Kat}} = 1 - \frac{\rho_{\text{Schein}}}{\rho_{\text{Rein}}} \quad (4.1)$$

### Mechanische Stabilität

Während der Hydrierversuche im Rührkesselreaktor treten hohe Scherkräfte, beispielsweise durch den Begasungsrührer oder die Strömungsverhältnisse an den Strombrechern, auf. Dadurch können eine Zerkleinerung der Katalysatorpartikel oder die Bildung von Kleinstpartikeln durch Abrieb vorkommen. Dies kann zu Problemen in Hinblick auf die notwendige Abtrennung des Katalysators, einerseits im industriellen Prozess und andererseits bei der Entnahme von Flüssigkeitsproben aus dem Laborreaktor, führen. Die nachfolgenden REM-Aufnahmen zeigen den eingesetzten Platin-Aktivkohle Katalysator vor (links) und nach (rechts) seinem Einsatz in einem Hydrierversuch (vgl. Abbildung 4.2).

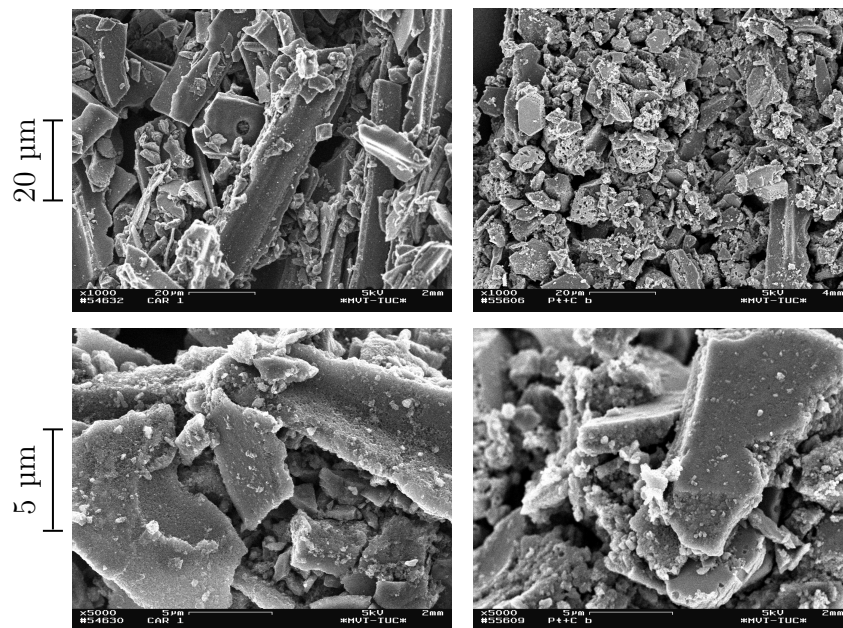


Abbildung 4.2: REM-Bilder des Platin-Aktivkohle Katalysator vor (links) und nach (rechts) einem Hydrierversuch.

Der Katalysator wird durch die im Reaktor bestehenden Strömungsverhältnisse und die dadurch wirkenden Kräfte zum Teil zerkleinert, was zu apparatetechnischen Problemen führen kann. Um abzuschätzen, inwieweit dadurch eine Abtrennung des Katalysators im industriellen Prozess erschwert wird, müssen weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden. Eine

Analyse der porösen Partikel in Abbildung 4.2 (oben rechts) mittels EDX-Messung zeigt, dass dies Calciumverbindungen sind. Vermutlich handelt es sich hierbei um Calciumhydroxid, das während der Nachbehandlung mit Säure nicht neutralisiert wurde. Auch die Anwesenheit von Calciumcarbonat, als festes Nebenprodukt der Hydrierreaktion, ist möglich.

#### **Reproduzierbarkeit der Messergebnisse**

Für die kinetischen Modellierung der Hydrogenolyse von Xylitol sollen umfangreiche experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden. Die daraus erhaltenen Ergebnisse müssen immer eindeutig einer Variation der unterschiedlichen Betriebsparameter zuzuordnen sein. Daher ist es zwingend notwendig, dass der verwendete Katalysator zu jedem Zeitpunkt dieselben katalytischen Eigenschaften aufweist. Eine Abweichung der Aktivität des Katalysators aufgrund der Verwendung verschiedener Katalysatorchargen oder aufgrund von Alterungsverhalten muss ausgeschlossen werden.

Zur Überprüfung einer identischen katalytischen Aktivität bei Verwendung verschiedener Katalysatorchargen des standardmäßig verwendeten Katalysators (5 Gew.% Platin auf Aktivkohle) wurden zwei Standard-Hydrierversuche durchgeführt (vgl. Abbildung 4.3). Das Vorhandensein eines Minimums in der Massenbilanz kann dabei auf die Bildung nicht identifizierter Zwischenprodukte zurückzuführen sein, die zu quantifizierten Produkten weiter reagieren. Bei Vergleich der Ausbeuteverläufe der einzelnen Reaktionskomponenten über die Versuchsdauer fallen jedoch keine signifikanten Unterschiede auf. Dementsprechend ist bei der Durchführung der kinetischen Untersuchungen ein Wechsel zwischen unterschiedlichen Katalysatorchargen möglich. Auch in Hinblick auf einen industriellen Prozess sind keine Unterschiede bezüglich Selektivität und Umsatz bei Verwendung verschiedener Katalysatorchargen zu erwarten.

Da die kinetischen Untersuchungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, muss ein Verlust der katalytischen Aktivität des Aktivkohle-Katalysators während der Lagerung ausgeschlossen werden. Unter diesem Aspekt wurden während des Untersuchungszeitraumes mehrere Reproduktionsmessungen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Katalysator auch nach knappen 12 Monaten nicht an Aktivität verliert, d.h. kein erkennbares Alterungsverhalten zeigt.



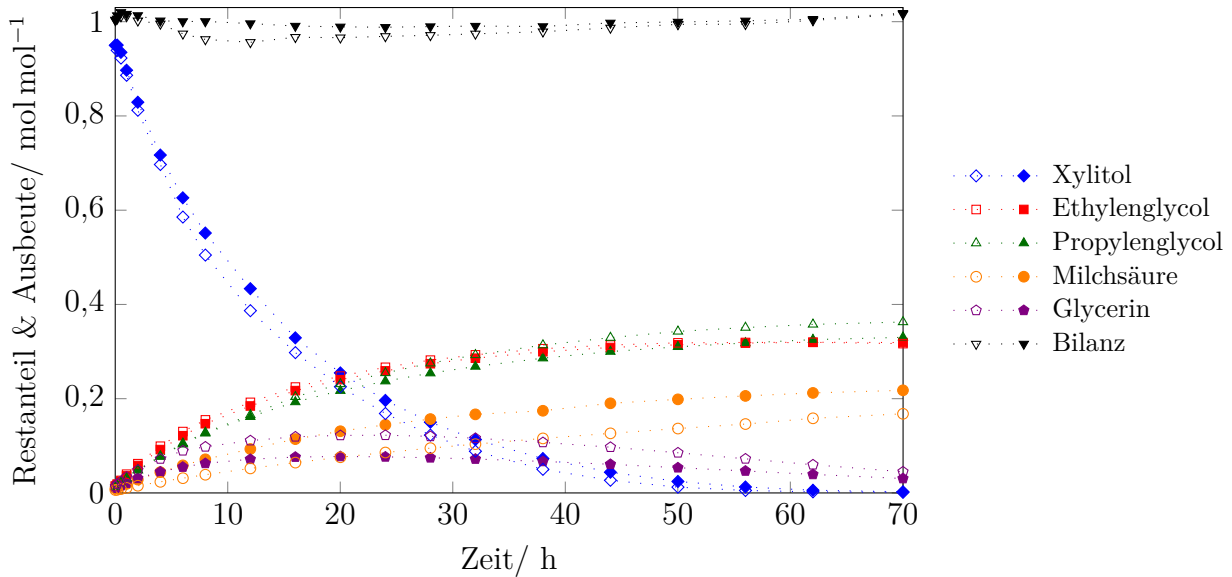


Abbildung 4.3: Vergleich der Restanteil- und der Ausbeuteverläufe eines Versuches mit alter (gefüllte Symbole) und neuer (ungefüllte Symbole) Katalysatorcharge; ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,0167\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

### 4.3 Kohlenstoffbilanz der Xylitol-Hydrogenolyse

In dem komplexen Reaktionssystem der heterogen katalysierten Hydrogenolyse von Xylitol laufen eine Vielzahl an Reaktionen ab, bei denen verschiedenste Substanzen gebildet und umgesetzt werden. Um zu überprüfen, ob eine vollständige Erfassung der im Reaktionssystem auftretenden Komponenten stattfindet, wird eine Gesamtbilanz der Flüssigphase und der Gasphase gebildet. Da die im Reaktionssystem auftretenden Komponenten organische Verbindungen sind, die durch Spaltungsreaktionen eine unterschiedliche Anzahl an Kohlenstoffatomen besitzen, wird die Gesamtbilanz über die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Verbindung  $\zeta_i$  gebildet.

$$\text{Bilanz} = \frac{\zeta_{\text{Xyl}} \cdot c_{\text{Xyl}} + \sum \zeta_i \cdot c_i}{\zeta_{\text{Xyl}} \cdot c_{\text{Xyl},0}} \quad (4.2)$$

Damit gibt die Kohlenstoffbilanz den prozentualen Anteil der im Reaktionssystem analytisch erfassten Kohlenstoffatome an den insgesamt vorgelegten Kohlenstoffatomen an. Idealerweise liegt sie zu jedem Zeitpunkt eines Hydrierversuches bei 100 %. Da jedoch nicht alle Komponenten in dem komplexen Reaktionssystem identifiziert werden konnten, liegt die Kohlenstoffbilanz teilweise niedriger. Für die kinetischen Untersuchungen werden im folgenden auch Hydrierversuche verwendet, deren Bilanz nicht geschlossen ist. Der fehlende Anteil wird dabei mittels Reaktionen zu einer hypothetischen Nebenkomponente berücksichtigt. Eine vollständige Bilanzierung der quantifizierten Komponenten der durchgeführten Hydrierversuche (Gasphasen- und Flüssigphasenkomponenten sowie Feststoffe) ist für das Versuchsende in Tabelle A.8 und

Tabelle A.10 sowie bei Vollumsatz des jeweiligen Eduktes in Tabelle A.7 und Tabelle A.9 im Anhang zu finden. Dabei fällt auf, dass der Anteil der Gasphasenkomponenten bei allen durchgeführten Hydrierversuchen gering ist. Er beträgt max. 1,7 mol% am Versuchsende des folgenden Hydrierversuches:  $p=80$  bar,  $T=170$  °C, 30 Gew.% Xylitol,  $0,050 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ . Allgemein ist eine Abnahme der Gasphasenkomponenten mit zunehmendem Druck zu beobachten (10 Gew.% & 20 bar: 0,4 mol% bzw. 100 bar: 0,2 mol%; 30 Gew.% & 60 bar: 1,1 mol% bzw. 100 bar: 0,9 mol%). Auch eine Verringerung der Temperatur führt zu einer Abnahme der Gasphasenkomponenten (10 Gew.% & 170 °C: 0,1 mol% bzw. 200 °C: 0,9 mol%). Eine Zunahme der Edukt-Konzentration führt dagegen zu einer Zunahme der Ausbeute an Gasphasenkomponenten (10 Gew.%: 0,1 mol% bzw. 30 Gew.%: 0,7 mol%). Eine Variation der Katalysatormenge hat nahezu keinen Einfluss auf die Ausbeute der Gasphasenkomponenten. Das Maximum der Nebenprodukte wird am Ende des folgenden Hydrierversuches erzielt:  $p=40$  bar,  $T=190$  °C, 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ . Allgemein fällt auf, dass der Anteil an Nebenkomponenten mit steigender Basenmenge zunimmt (10 Gew.% &  $0,1 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ : 4,1 mol% bzw.  $0,4 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ : 7,7 mol%). Eine Zunahme des Reaktionsdruckes führt weiterhin zu einer Abnahme der Nebenprodukte (10 Gew.% & 20 bar: 11,7 mol% bzw. 100 bar: 7,6 mol%), während eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine Zunahme der Nebenprodukte bedingt (10 Gew.% & 170 °C: 7,1 mol% bzw. 200 °C: 11,8 mol%).

Weiterhin fiel bei dem Großteil der durchgeführten Hydrierversuchen auf, dass die Kohlenstoffbilanz bei fortschreitender Reaktionszeit stetig absinkt, wobei zu Reaktionsbeginn die höchste Abnahme stattfindet. Bei einigen Hydrierversuchen bildete die Kohlenstoffbilanz über den Versuchszeitraum ein leichtes Minimum aus. Zusätzlich zu den identifizierten Komponenten in der Gasphase und in der Flüssigphase treten in diesen beiden Phasen ebenso Substanzen auf, die nicht identifiziert bzw. quantifiziert werden konnten. Auch bei Einbeziehung dieser unbekannten Komponenten in die Kohlenstoffbilanz (z.B. über den Flächenanteil im jeweiligen Chromatogramm) ist die Bilanz bei einigen Versuchen nicht geschlossen. Daher müssen weitere Einflussfaktoren auf die Kohlenstoffbilanz untersucht werden.

Sowohl die Genauigkeit der verwendeten Analytik bei der Quantifizierung der Komponenten als auch ihr Umfang haben einen großen Einfluss auf die Kohlenstoffbilanz. Mit der bestehenden Analytik ist es bereits möglich Komponenten in der Gas- und in der Flüssigphase über die Versuchsdauer zu quantifizieren. Die Analyse von höher molekularen Verbindungen und Feststoffen ist jedoch nur nach Versuchsende möglich. Eine Quantifizierung von Komponenten, die auf dem Aktivkohle-Katalysator adsorbieren, ist analytisch nicht möglich.

### 4.3.1 Systematische Fehler bei der Probennahme

Treten bei der Probennahme systematische Fehler auf, können diese die Ergebnisse der Hydrierversuche und somit die kinetischen Untersuchungen verfälschen. Ein potenzieller Fehler ist beispielsweise das Vorhandensein von Rückvermischung in der Probennahmeleitung. Ist dies der Fall, so würden sich die Konzentrationsverläufe von zwei Versuchen mit unterschiedlicher Anzahl entnommener Proben deutlich unterscheiden. Bei einer vermehrten Probennahme würde die Eduktkonzentration schneller absinken, während die Produktkonzentrationen schneller ansteigen.

Um solche Fehler auszuschließen wurden zwei Standard-Hydrierversuche durchgeführt, bei denen eine unterschiedliche Probenanzahl (Flüssigkeit und Gasphase) zu definierten Zeitpunkten entnommen wurde. Insgesamt wurden dabei maximal 20 % der Reaktionslösung aus dem Reaktionssystem entfernt. Da der Stoffmengenanteil der Gasphasenkomponenten gering ist und die Berechnung der Ausbeuten der Flüssigphasenkomponenten über die entsprechenden Konzentrationen erfolgt, ist eine Berücksichtigung der unterschiedlichen Volumenabnahme nicht notwendig. Die Abbildung 4.4 zeigt, dass kein signifikanter Unterschied bezüglich der einzelnen Konzentrationsverläufe zwischen den beiden Versuchen besteht. Auch die Massenbilanzen sind bei den beiden Versuchen über die gesamte Versuchsdauer geschlossen. Demzufolge sind systematische Fehler bei der Probennahme ausgeschlossen.

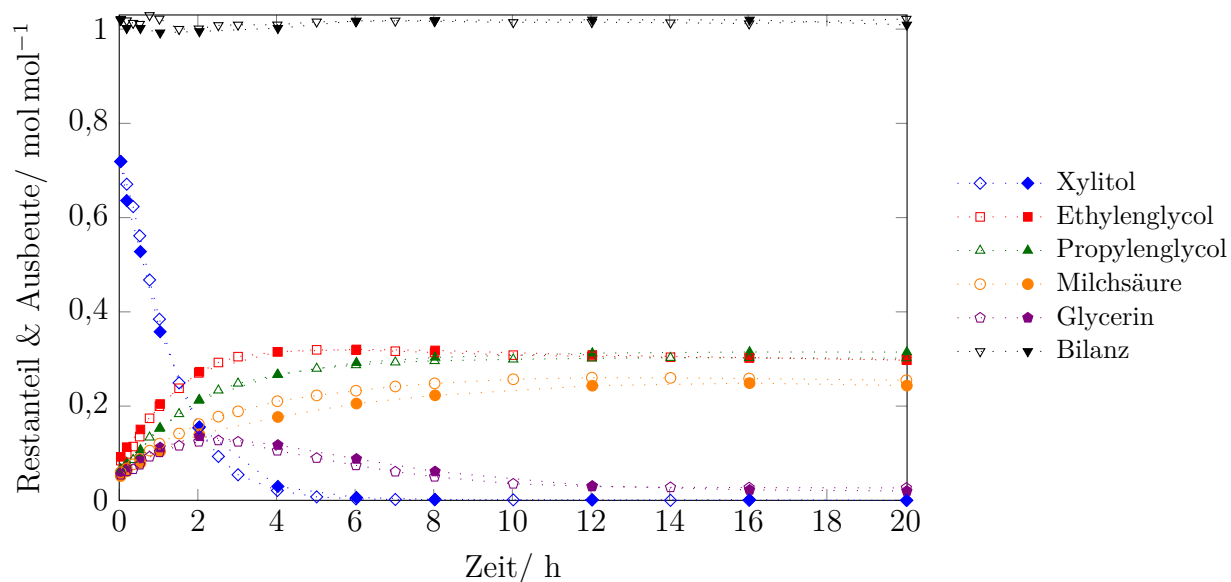


Abbildung 4.4: Vergleich der Verläufe von Restanteil und Ausbeuten bei Versuchen mit niedriger (gefüllte Symbole) und hoher (ungefüllte Symbole) Anzahl an entnommenen Proben ( $p=80$  bar,  $T=170$  °C, 10 Gew.% Xylitol,  $0,067 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ).

### 4.3.2 Verdampfung leichtflüchtiger Komponenten

Mit diesen Versuchen kann zudem überprüft werden, ob im Versuchsverlauf signifikante Mengen an leichtflüchtigen Komponenten gebildet werden. Da der Gasphasenanteil dieser Komponenten mittels online-GC detektiert wird, ist auch eine Überprüfung dieser Analysemethode möglich. Wird eine größere Anzahl an Proben aus der Flüssigphase entnommen, führt dies zu einer Erhöhung des Gasphasenvolumens. Für ideale Lösungen gilt, dass der Molanteil einer Komponente in der Flüssigphase direkt proportional zu ihrem Molanteil in der Gasphase ist. Der Proportionalitätsfaktor ist dabei der Quotient aus Partialdruck und Systemdruck. Der Partialdruck wiederum ist nur von der Systemtemperatur und der Zusammensetzung der Mischung abhängig.

$$y_i \cdot p = x_i \cdot p_{i,\text{sat}} \quad (4.3)$$

Entsprechend führt eine Zunahme des Gasphasenvolumens zu einer Erhöhung der verdampften Stoffmenge der leichtflüchtigen Komponente und somit zu einer Verringerung der Kohlenstoffbilanz in der Flüssigphase. Ist, wie bei den betrachteten Versuchen, kein Unterschied in der Flüssigphasenbilanz bei Veränderung des Gasphasenvolumens festzustellen, ist die Menge der leichtflüchtigen Komponenten im Reaktionssystem vernachlässigbar.

Aufgrund der hohen Gesamtstoffmenge an Wasser liegt der verdampfte Stoffmengenanteil bei allen durchgeführten Versuchen unterhalb von 1,5 %, sodass dies bei der Bilanzierung der Flüssigphase vernachlässigt werden kann. Für den schlechtesten Fall der Reaktorbefüllung mit einer 30 Gew.-%igen Xylitol-Lösung ( $V_L=1,9$  L) beträgt die Gesamtstoffmenge an Wasser 73,81 mol. Bei 200 °C, d.h. einem Sattedampfdruck von 15,55 bar, verdampfen davon 1,03 mol in die Gasphase des Rührkessels ( $V_G=2,6$  L). Dies entspricht einem Stoffmengenanteil von 1,39 mol% , wodurch sich die Flüssigphasen-Konzentration des Xylitols um 0,96 % ändert. Bei einem Betriebsdruck von 40 bar beträgt die Gesamtstoffmenge der Gasphase nur ca. 2,64 mol, wodurch sich ein Anteil des Wassers von 38,9 mol% ergibt. Daher muss der Einfluss der Verdampfung des Wassers auf die Partialdrücke bei der Betrachtung der Wasserstofflöslichkeit über den Sattedampfdruck berücksichtigt werden.

### 4.3.3 Bildung von Carbonaten

Bei der Hydrogenolyse von Xylitol kann Kohlenstoffmonoxid als unerwünschtes Nebenprodukt gebildet werden. Mögliche Bildungswege hierfür sind Decarbonylierungsreaktionen wie z.B. die Decarbonylierung von Xylitol (Pentitol) zu Tetritolen oder von Ethylenglycol zu Methanol. Durch die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus Ethylenglycol kann auch die Abnahme der Ethylenglycol-Konzentration im Verlauf der Hydrierversuche erklärt werden. Da während der

Hydrierversuche in der Gasphase jedoch nur Spuren an Kohlenstoffmonoxid detektierbar sind, ist über die Umsetzung zu Kohlenstoffdioxid die Bildung schwerlöslicher Carbonate wahrscheinlich [14, 138]. Unterstützt wird dies durch die Beobachtung, dass sich signifikante Mengen an CO und CO<sub>2</sub> erst nach dem Verbrauch der festen Base (bestimmt über den pH-Wert der entnommenen Flüssigphasenproben) bilden (vgl. Abbildung 4.5, links).

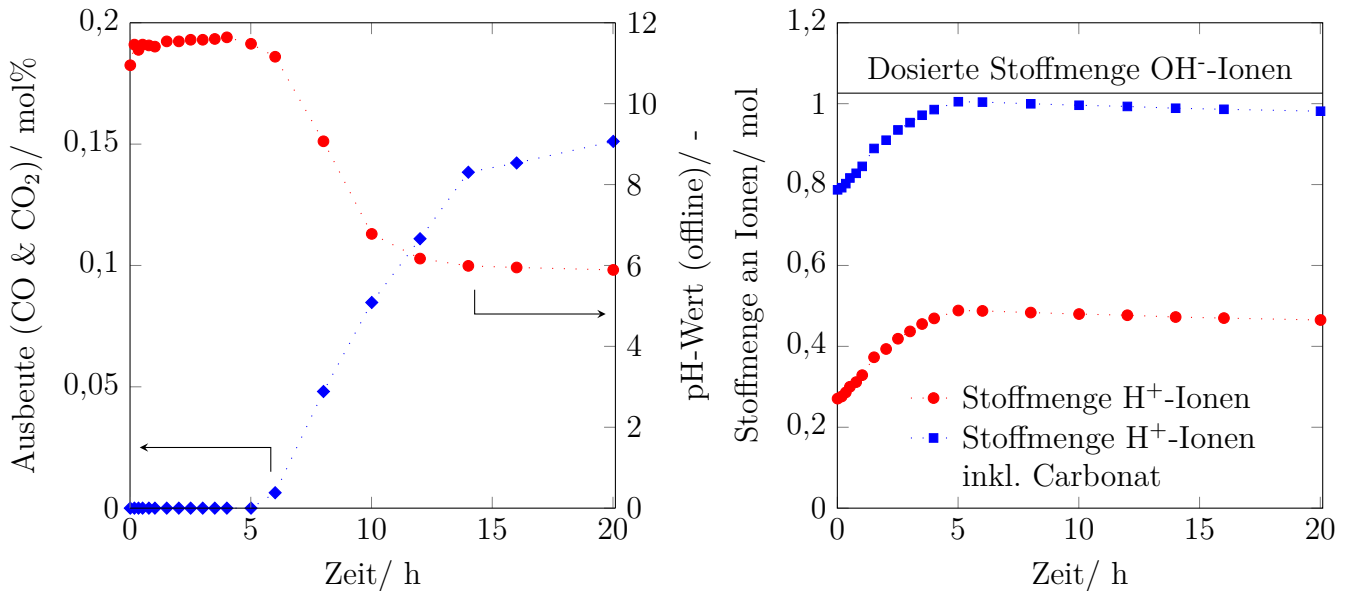


Abbildung 4.5: Beispielhafte Darstellung von pH-Wert und Kohlenstoffmonoxid- & Kohlenstoffdioxid-Ausbeute (links) sowie dosierter Menge an OH<sup>-</sup>-Ionen der festen Base und H<sup>+</sup>-Ionen der gebildeten Säuren (rechts;  $T=200\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Wird eine Bilanz über die Stoffmengen der während der Hydrogenolyse gebildeten Säuren (Milchsäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Essigsäure) aufgestellt und der Stoffmenge an umgesetzter Base gegenübergestellt, fällt eine Diskrepanz zwischen diesen Werten auf (vgl. Abbildung 4.5, rechts). Demzufolge muss eine weitere Säure im Reaktionssystem vorliegen, die durch die Base neutralisiert wird. Die Bildung von Kohlensäure durch Hydrolyse des in der Flüssigphase gelösten Kohlenstoffdioxides ist wahrscheinlich. Diese reagiert mit der festen Base zu nahezu unlöslichem Calciumcarbonat, das als Feststoff im Reaktionssystem vorliegt. Dadurch kann es mit der bestehenden Analytik über die Reaktionsdauer nicht erfasst werden; erst nach Versuchsende ist eine Quantifizierung möglich. Dagegen konnte Calciumoxalat, das sich durch Reaktion des gelösten Kohlenstoffdioxides mit Oxalsäure bilden kann, nicht im Reaktionssystem nachgewiesen werden. Da Teilschritte der Xylitol-Hydrogenolyse basenkatalysiert ablaufen, ist die Berücksichtigung der Carbonatbildung, bei der Vorlage der festen Base zu Versuchsbeginn, notwendig, um über die gesamte Versuchsdauer einen basischen pH-Wert sicherzustellen. Es hat sich gezeigt, dass eine Basenmenge von  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  weitestgehend zielführend ist.

In Tabelle A.8 im Anhang sind die Gesamtbilanzen der Versuche der Glycerin-Hydrogenolyse am

Versuchsende dargestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Carbonat-Ausbeute, die am Versuchsende erzielt wird (44 Stunden) mit der Konzentration des eingesetzten Glycerins zunimmt (0,6 Gew. %: 0,3 mol% bzw. 2,4 Gew. %: 2,5 mol%). Auch eine Zunahme der Temperatur führt zu einer Zunahme der Carbonat-Ausbeute am Versuchsende (170 °C: 1,7 mol% bzw. 200 °C: 11,5 mol%). Dagegen führt eine Erhöhung des Betriebsdruckes zu einer Abnahme der Carbonat-Ausbeute (40 bar: 27,1 mol% bzw. 100 bar: 5,3 mol%). Der hohe Wert der Carbonat-Ausbeute bei einem Druck von 40 bar sollte jedoch erneut geprüft werden, da in diesem Fall die Massenbilanz deutlich über 100 % liegt (Bilanz: 123,2 %).

In Tabelle A.10 im Anhang sind die Gesamtbilanzen der Versuche der Xylitol-Hydrogenolyse am Versuchsende dargestellt. Eine Aussage über die Tendenzen der Carbonat-Bildung bei diesen Hydrierversuchen zu treffen ist schwierig, da bei einigen Versuchen ein vollständiger Verbrauch der festen Base stattfand, wodurch eine weitere Carbonat-Bildung verhindert wurde. Deutlich wird jedoch beispielsweise eine Abnahme der Carbonat-Ausbeute bei zunehmenden Betriebsdruck von 4,0 mol% bei 20 bar auf 1,7 mol% bei 100 bar bei Einsatz einer 10 Gew. %igen Xylitol-Lösung. Auch eine Zunahme der Carbonat-Ausbeute mit zunehmender Betriebstemperatur ist zu erkennen (170 °C: 1,9 mol% bzw. 200 °C: 4,1 mol%).

#### 4.3.4 Adsorbate auf der Katalysatoroberfläche

Der verwendete Aktivkohle-Katalysator ist hochporös und besitzt eine große innere Oberfläche. Während des Reaktionsgeschehens findet eine Adsorption der in der Reaktionslösung vorliegenden Komponenten auf der Katalysatoroberfläche statt. Dieser adsorbierte Anteil kann mit Hilfe der Analytik nicht erfasst werden. Daher wurden Messungen durchgeführt, um das Adsorptionsverhalten der Komponenten auf dem Aktivkohle-Katalysator zu untersuchen. In Anlehnung an den Standard-Hydrierversuch wurden die Produktzusammensetzungen nachgestellt, die zu bestimmten Versuchszeitpunkten im Reaktionssystem vorliegen. Diese wurden anschließend in Adsorptionsversuchen bei 180 °C und 20 bar Helium (Inertgas) sowie einem Verhältnis zwischen Katalysator und Xylitol von  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  untersucht. Über die Konzentrationsdifferenz der Ausgangslösung  $c_{i,0}$  zu der Lösung, die eine definierte Zeit mit dem Katalysator in Kontakt stand  $c_{i,\text{eq}}$ , kann der adsorbierte Stoffmengenanteil  $\xi_i$  an der Gesamtstoffmenge der jeweiligen Komponente berechnet werden.

$$\xi_i = \frac{(c_{i,0} - c_{i,\text{eq}})}{c_{i,0}} \quad (4.4)$$

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigt Abbildung 4.6. Es ist deutlich zu erkennen, dass der adsorbierte Anteil der Komponenten im schlechtesten Fall (Milchsäure) weniger als 1,5 mol% beträgt. Besonders bei hohen Konzentrationen des Xylitols und der gebildeten Produkte liegt der adsorbierte Anteil unterhalb von 0,5 mol% und ist somit vernachlässigbar.

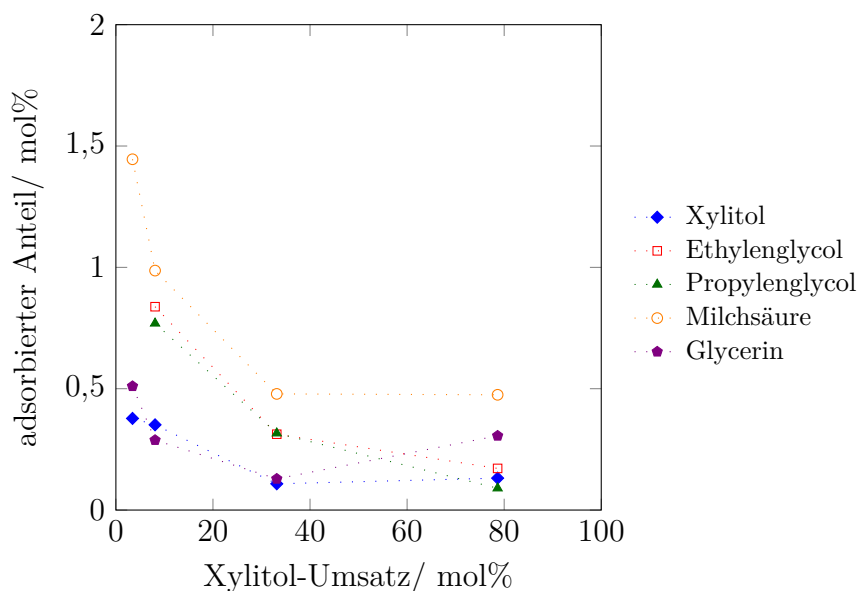


Abbildung 4.6: Ergebnisse der Untersuchung zum Adsorptionsverhalten der Komponenten der Xylitol-Hydrogenolyse.

#### 4.3.5 Bildung von höher molekularen Verbindungen

Die Produkte, die bei der Hydrogenolyse von Xylitol entstehen, besitzen unterschiedliche funktionelle Gruppen. Über diese ist die Bildung von oligomeren Verbindungen, höheren Estern oder Ethern möglich. Eine Quantifizierung dieser Verbindungen ist mit der bestehenden Analytik nicht möglich. Dadurch, dass einige Proben eine bernsteinfarbene Färbung aufwiesen, wurde vermutet, dass sich Polymere bilden, die sich zum Teil auf dem Katalysator absetzen und diesen deaktivieren (vgl. Abbildung 4.7). In guter Übereinstimmung dazu liegt eine starke Hemmung der Hydrierreaktion besonders bei Versuchen mit niedrigem Wasserstoffdruck vor. Auch bei Versuchen mit Xylitol-Konzentrationen über 10 Gew.% konnte eine bernsteinfarbene Färbung der Proben beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Versuchen, die bei niedrigen Drücken durchgeführt wurden, nahm diese Färbung über den Versuchsverlauf ab, sodass die Reaktionslösung am Versuchsende farblos war.



Abbildung 4.7: Reaktionslösung am Ende des Hydrierversuches ( $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,017\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ , links:  $p=80\text{ bar}$ , rechts:  $p=10\text{ bar}$ ).

Zur Verifizierung der Polymerbildung wurden die Reaktionslösungen ausgewählter Hydrierversuche mittels  $^1\text{H}$ -NMR und DOSY analysiert. Zuvor wurde eine Vergleichsmessung mit reiner Xylitol-Lösung durchgeführt, wobei der Diffusionskoeffizient des Xylitols im Bereich von  $4,2\times 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ , der des Lösungsmittels DMSO bei  $7,5\times 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  und der von Wasser bei  $9,9\times 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$  lag. Die Analyse von DMSO, mit dem der getrocknete Bodensatz (Katalysator & feste Base) eines Hydrierversuches ( $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $80\text{ bar}$ ,  $0,017\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) gewaschen wurde, ergab keinen positiven Befund (vgl. Abbildung 4.8). Dies lässt vermuten, dass sich keine in Wasser unlöslichen Polymere bilden, die im Reaktionssystem als Feststoff vorliegen würden. Andererseits ist es möglich, dass sich die Polymere in den Poren des Katalysators absetzen, diese Verblocken und auch durch das verwendete Lösungsmittel nicht gelöst werden können.



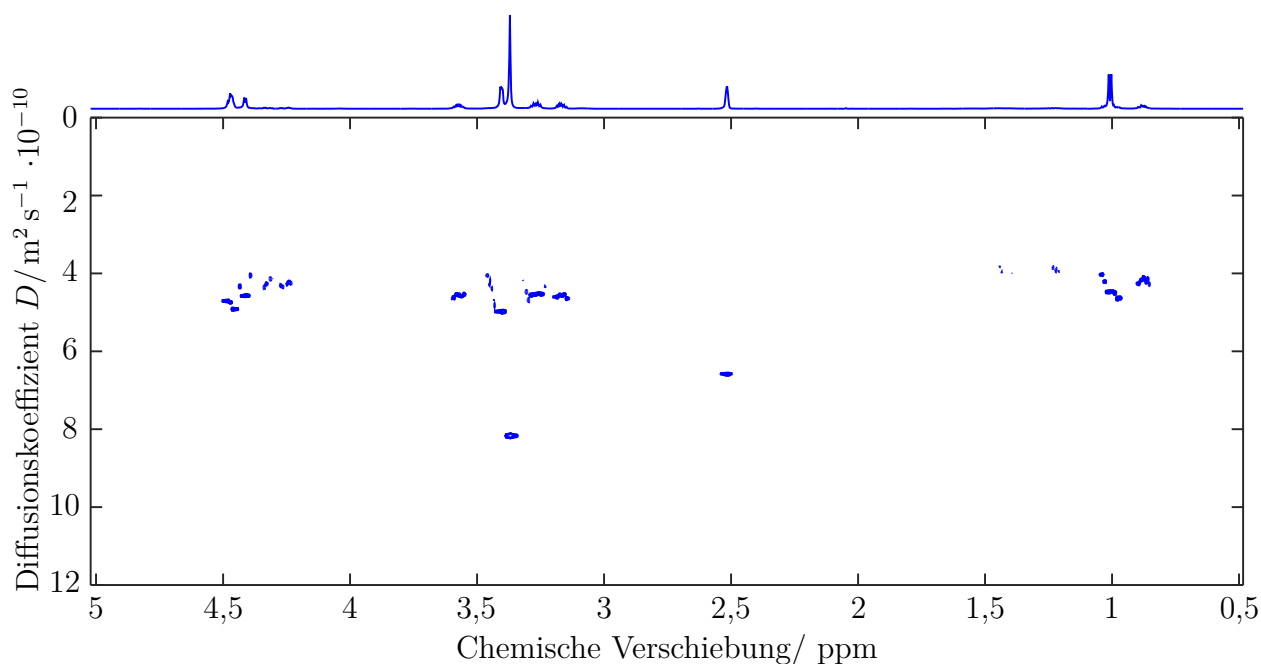


Abbildung 4.8: 1D- $^1\text{H}$ -NMR und DOSY einer Probe aus einem Hydrierversuch ( $T=170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,017\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Nachfolgend wurden DOSY-Spektren für den Standard-Hydrierversuch sowie zusätzlich für einen Versuch mit einem geringen Wasserstoffdruck von 20 bar und für einen Versuch mit einer höheren Xylitol-Konzentration (30 Gew.%) aufgenommen. Als Ergebnis der Messungen konnten bei allen drei Versuchen oligomere bzw. polymere Komponenten detektiert werden (vgl. Abbildung 4.9 sowie Abbildung A.17 & Abbildung A.18 im Anhang, rote Kreise). Die Polymere besitzen dabei Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $1 \times 10^{-10}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ . Dementsprechend ist anzunehmen, dass sie die aktiven Zentren des Katalysators teilweise belegen, wodurch die Aktivität des Katalysators verringert wird. Daher müssen Reaktionsbedingungen verwendet werden, bei denen die Bildung von Oligomeren und Polymeren möglichst gering ist. Hierfür sind jedoch weitere Untersuchungen, besonders in Hinblick auf die bevorzugten Reaktionen zur Bildung der Polymere sowie ihre Identifizierung und Quantifizierung im Versuchsverlauf, notwendig.

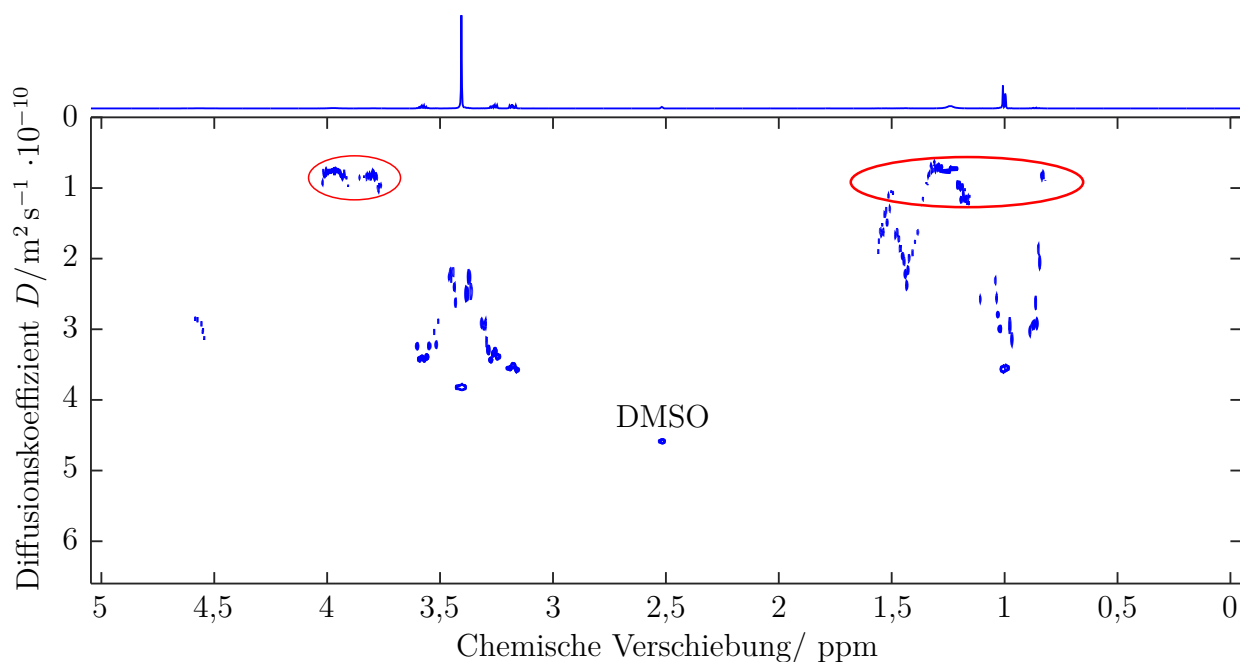


Abbildung 4.9: 1D-NMR und DOSY einer Probe aus einem Hydrierversuch ( $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

## 4.4 Einfluss des Stofftransportes

Die Untersuchung der heterogen katalysierten Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung fand in einem diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor statt. In diesem Dreiphasensystem wird gasförmiger Wasserstoff über einen Begasungsrührer in die flüssige Reaktionslösung eingetragen, in der wiederum ein poröser Katalysator fein verteilt als Suspension vorliegt. Bevor die chemische Umsetzung an den aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche stattfinden kann, müssen die Reaktanden über Stofftransport- und Sorptionsprozesse dorthin gelangen. Bei diesen Vorgängen bestimmt der langsamste Schritt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Um in den experimentellen Untersuchungen die intrinsische Reaktionskinetik bestimmen zu können, muss daher eine Beeinflussung des Reaktionsgeschehens durch Stofftransportprozesse ausgeschlossen sein.

### 4.4.1 Einfluss des äußeren Stofftransportes

Hinsichtlich der Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch äußeren Stofftransport müssen bei der Hydrogenolyse von Xylitol der Stoffübergang des Gases in die Flüssigphase sowie der Stoffübergang des gelösten Gases und des Xylitols vom Kern der Flüssigkeit an die Oberfläche des Katalysators untersucht werden.

## Stoffübergang des Gases in die Flüssigphase

In Abwesenheit einer Limitierung des Stoffübergangs aus der Gas- in die Flüssigphase steigt in einem Suspensionsreaktor die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration proportional an. Ab einer Grenzkonzentration des eingesetzten Katalysators reagiert der aus der Gas- in die Flüssigphase übergehende Wasserstoff sofort ab, sodass eine weitere Zudosierung des Katalysators zu keiner weiteren Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt (vgl. Abbildung 4.10).

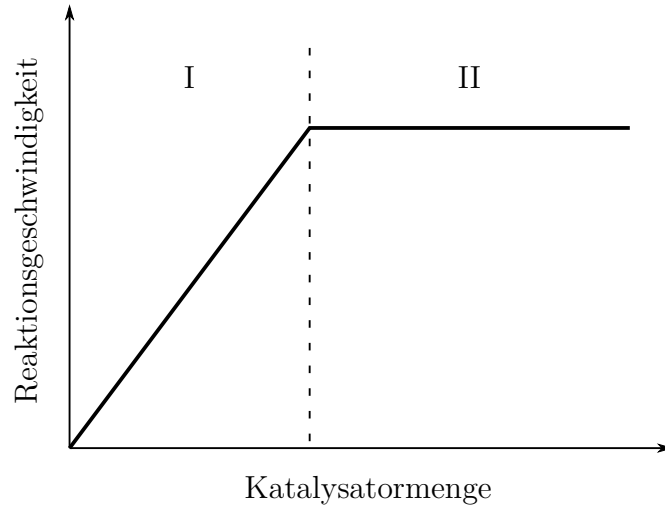


Abbildung 4.10: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Dreiphasensystem (I: keine Gas-Flüssigkeit-Limitierung, II: Gas-Flüssigkeit-Limitierung vorhanden) [139].

Daher ist die einheitliche Beschreibung der Kinetik für das betrachtete Reaktionssystem nur möglich, wenn der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der verwendeten Katalysatormasse konstant ist. Vor diesem Hintergrund wurde eine Messreihe durchgeführt, in der ausgehend vom Standard-Versuch der Xylitol-Hydrogenolyse die eingesetzte Katalysatormenge, bei ansonsten identischen Bedingungen, zwischen  $0,017$  und  $0,067 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  variiert wurde. Bei der Auswertung wurde für die Umsetzung des Xylitols zunächst vereinfacht ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung in Bezug auf Xylitol und 0. Ordnung in Bezug auf Wasserstoff angesetzt. Die modifizierte Zeit  $\tau_{\text{mod}}$  berücksichtigt hierbei die Abhängigkeit der Xylitol-Umsetzung von der Katalysatormasse  $m_{\text{Kat}}$  und dem Volumen der Reaktionslösung  $V_{\text{Lsg}}$  zum jeweiligen Zeitpunkt. Die Integration der Geschwindigkeitsgleichung liefert dann den Zusammenhang zwischen dem Xylitol-Umsatz  $U_{\text{Xyl}}$  und der modifizierten Zeit.

$$r = -\frac{dc_{\text{Xyl}}}{d\tau_{\text{mod}}} = k \cdot c_{\text{Xyl}} \quad (4.5)$$

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{t \cdot m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Lsg}}} \quad (4.6)$$

$$\ln [1 - U_{\text{Xyl}}] = -k \cdot \tau_{\text{mod}} \quad (4.7)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kann direkt als Steigung aus der halblogarithmischen Auftragung von  $1 - U_{\text{Xyl}}$  in Abhängigkeit von der modifizierten Zeit bestimmt werden. Für die Abschätzungen des Stofftransporteinflusses werden die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten verwendet (gemessene Daten bis maximal 2 Stunden nach Versuchsbeginn). Diese stellen den ungünstigsten Fall bezüglich der Stofftransportlimitierungen dar, da zu Reaktionsbeginn die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist.

Die Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der Xylitol-Umsetzung (1. Ordnung in Bezug auf Xylitol und 0. Ordnung in Bezug auf Wasserstoff) in Abhängigkeit vom Katalysator/Xylitol-Verhältnis ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Es wird deutlich, dass eine einheitliche Beschreibung der Reaktionskinetik erst ab einem Katalysator/Xylitol-Verhältnis von 1:30 ( $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) möglich ist. Bei Zugabe größerer Katalysatormengen ist die Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wahrscheinlich (Übergang von basenkatalysierter zu metallkatalysierter Reaktion). Dadurch laufen die Reaktionen in einem Bereich ab, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Katalysatormasse ist. Eine Limitierung der Xylitol-Hydrogenolyse durch den Übergang des Wasserstoffes von der Gas- in die Flüssigphase ist im betrachteten Bereich nicht vorhanden.

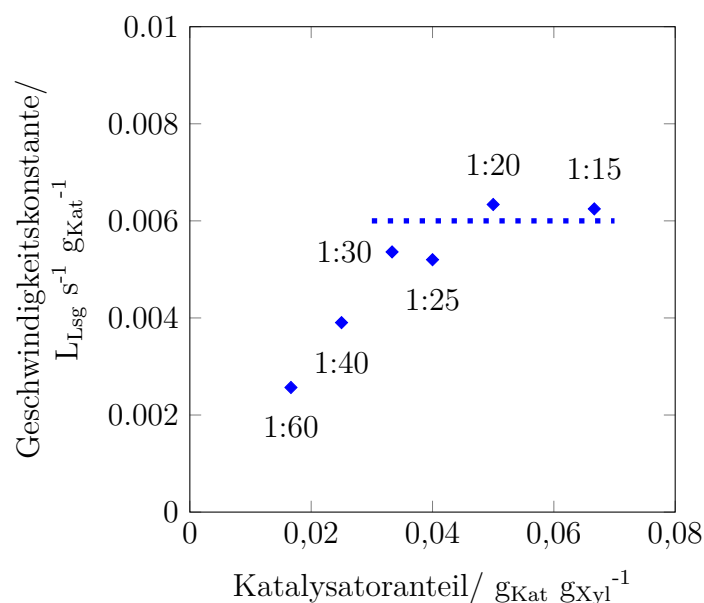


Abbildung 4.11: Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung in Abhängigkeit vom Katalysator/Xylitol-Verhältnis ( $T=170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=80 \text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

## Diffusion der Reaktanden zum Katalysator

Bei heterogenen katalysierten Reaktionen findet ein Stoffübergang der Reaktanden aus der Flüssigphase durch die das Katalysatorkorn umgebende Grenzschicht bis zur Katalysatoroberfläche statt. Experimentell kann der Einfluss des Stoffüberganges durch Filmdiffusion auf die

Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Variation der Grenzschichtdicke, die das Katalysatorkorn umgibt, bestimmt werden. Die Änderung der Grenzfilmdicke erfolgt durch eine veränderte Umströmung des Katalysatorkorns im Suspensionsreaktor beispielsweise durch eine Variation der Rührerdrehzahl bzw. im Rohrreaktor durch eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 4.12).

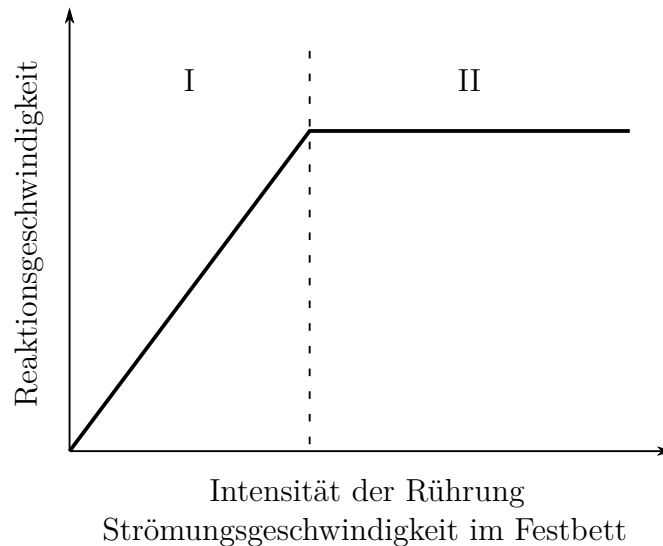


Abbildung 4.12: Einfluss der Rührintensität bzw. der Strömungsgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Dreiphasensystem (I: Flüssigkeit-Feststoff-Limitierung vorhanden, II: keine Flüssigkeit-Feststoff-Limitierung) [139].

Zur Evaluierung des Einflusses des Stofftransportes von der Flüssigphase zur Katalysatoroberfläche wurde die Rührerdrehzahl im Bereich zwischen 800 und 1300 rpm variiert. Es wurden neben dem Standard-Versuch Hydrierexperimente mit unterschiedlichen möglichst signifikanten Reaktionsbedingungen, z.B. hohe Edukt-Konzentration, niedriger Druck oder hoher Katalysatoranteil, untersucht. Wie der Abbildung 4.13 zu entnehmen ist, liegt im Reaktionssystem bei den untersuchten Reaktionsbedingungen keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch äußeren Stofftransport (Filmdiffusion) vor.

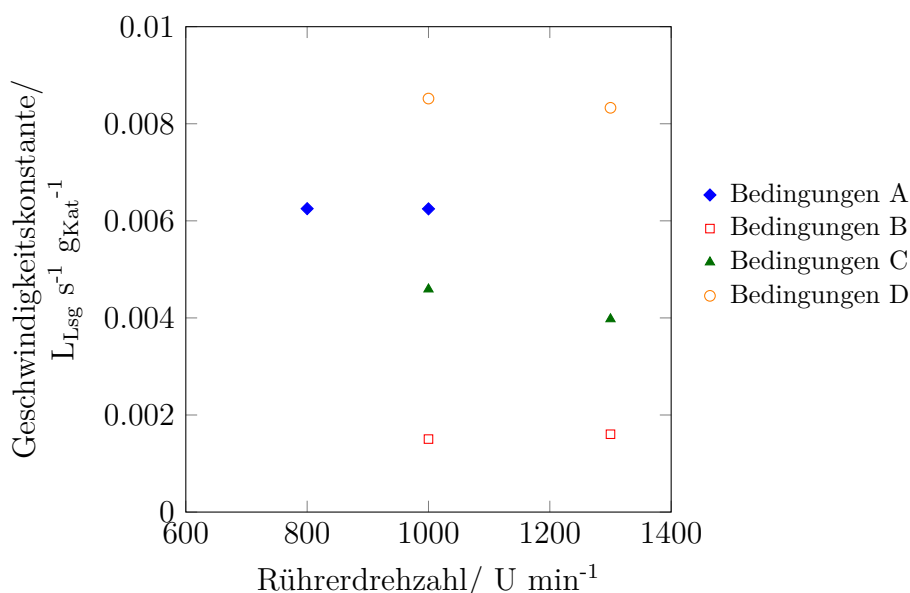


Abbildung 4.13: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung als Funktion der Rührerdrehzahl bei variablen Reaktionsbedingungen (Bdg. A: 10 Gew.% Xyl, 170 °C, 80 bar, 0,067 g<sub>Kat</sub>/g<sub>Xyl</sub>, Bdg. B: 30 Gew.% Xyl, 170 °C, 80 bar, 0,033 g<sub>Kat</sub>/g<sub>Xyl</sub>, Bdg. C: 10 Gew.% Xyl, 170 °C, 40 bar, 0,033 g<sub>Kat</sub>/g<sub>Xyl</sub>, Bdg. D: 10 Gew.% Xyl, 190 °C, 80 bar, 0,033 g<sub>Kat</sub>/g<sub>Xyl</sub>; 0,2 g<sub>Base</sub>/g<sub>Xyl</sub>).

#### 4.4.2 Einfluss des inneren Stofftransportes

Für die chemische Umsetzung müssen die Reaktanden von der äußeren Katalysatoroberfläche an die aktiven Katalysatorzentren gelangen. Da der verwendete Katalysator aus einem porösen Aktivkohle-Träger besteht, müssen die Reaktanden dazu durch das innere Porensystem des Trägers diffundieren. Der innere Stofftransport wird experimentell über eine Variation des Porendiffusionsweges, beispielsweise durch Veränderung der Größe der Katalysatorpartikel, beurteilt. Solange die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Verkleinerung der Katalysatorpartikelgröße ansteigt, ist das Reaktionssystem durch Porendiffusion limitiert. Ab einer Grenzkorngröße ist kein Konzentrationsgradient in den Poren des Katalysators vorhanden, d.h. die Partikelgröße bzw. der Porendiffusionsweg sind ausreichend klein und die chemische Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionssystem (vgl. Abbildung 4.14).

Da für die Untersuchung der Xylitol-Hydrogenolyse ein kommerzieller Katalysator verwendet wurde, war eine experimentelle Untersuchung des Einflusses der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch Variation der Katalysatorpartikelgröße nicht möglich. Es ist jedoch zu vermuten, dass bei dem geringen Durchmesser der Katalysatorpartikel ( $x_{50}=24,995\text{ }\mu\text{m}$ ) keine Porendiffusionslimitierung vorliegt.

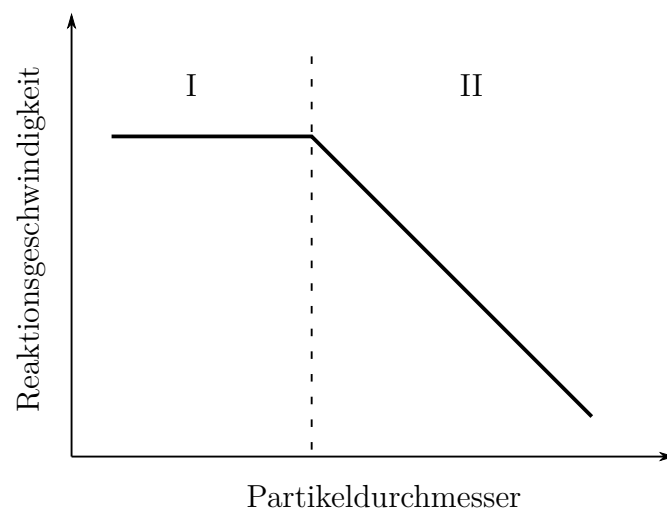


Abbildung 4.14: Einfluss des Katalysatorpartikeldurchmessers auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Dreiphasensystem (I: keine Limitierung durch Porendiffusion, II: Limitierung durch Porendiffusion vorhanden) [139].

# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Reaktionsnetzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse

Bei der heterogen katalysierten Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung handelt es sich um ein komplexes Netzwerk aus mehreren Parallel- und Folgereaktionen. Während das in Abschnitt 2.2 dargestellte Netzwerk die chemischen Vorgänge während der Xylitol-Hydrogenolyse korrekt widerspiegelt, kann die mathematische Modellierung der Reaktionskinetik nur auf Grundlage der quantifizierbaren Komponenten erfolgen. Daher muss untersucht werden, welche der beschriebenen Komponenten instabile Zwischenprodukte und somit nicht quantifizierbar sind, bzw. in so geringen Mengen vorkommen, dass sowohl eine konkrete Identifizierung als auch Quantifizierung nicht möglich sind.

Zur Ermittlung des Reaktionsnetzwerkes der Xylitol-Hydrogenolyse an einem mit 5 Gew.% Platin beladenen Aktivkohle-Katalysator werden neben Xylitol auch die Zwischen- und Folgeprodukte Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin und Milchsäure als Edukte eingesetzt. Die Eduktkonzentration wird dabei so gewählt, dass sie der maximal detektierten Konzentration der jeweiligen Komponente bei der Hydrogenolyse von Xylitol im Standard-Hydrierversuch entspricht. Auch der Katalysatoranteil stimmt mit dem Anteil des Katalysators im Standard-Hydrierversuch überein ( $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}} \triangleq 0,003 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Lsg}}}$ ), ebenso wie die eingesetzte Basenmenge analog zu der Menge im Standard-Hydrierversuch ist ( $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}} \triangleq 0,02 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Lsg}}}$ ). Auch Temperatur und Druck werden äquivalent zu den Bedingungen dieses Versuches gewählt ( $p=80 \text{ bar}$ ,  $T=170 \text{ °C}$ ).

### 5.1.1 Hydrogenolyse von Ethylenglycol

Bei der Hydrogenolyse von wässriger Ethylenglycol-Lösung (3,3 Gew.%) entstehen nur geringe Produktmengen. Am Versuchsende (nach 44 Stunden Reaktionszeit) konnten eine Ausbeute an Glycolsäure von 1,9 %, eine Ethanol-Ausbeute von 5,2 mol% und eine Methanol-Ausbeute von 0,9 mol% detektiert werden. Weiterhin betrug die Ausbeute an Carbonat 0,8 mol%. Diese  $\text{C}_1$ -Komponente bildet sich durch die Flüssigphasenreaktion der eingesetzten festen Base  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Kohlenstoffdioxid, welches wiederum durch Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid entsteht. Zudem werden in der Gasphase sehr geringe Ausbeuten an Methan ( $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol\%}$ ), Ethan ( $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol\%}$ ), Methanol ( $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol\%}$ ) und Ethanol ( $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol\%}$ ) detektiert. Auch unter Einbeziehung dieser Reaktionen fällt während des Versuchsverlaufes eine stetige Abnahme der Massenbilanz auf, sodass diese bei Beendigung des Experimentes nur noch 70,5 % beträgt. Wei-



tere Produkte werden mit den vorhandenen Analysemethoden in der Reaktionsmischung nicht detektiert. Beispielsweise könnte jedoch die Bildung von löslichen und unlöslichen Oligomeren und Polymeren den Verlust in der Massenbilanz bedingen. Auf Grundlage des Hydrierversuches kann das Reaktionsnetzwerk für die Hydrogenolyse von Ethylenglycol aufgestellt werden (Abbildung 5.1).

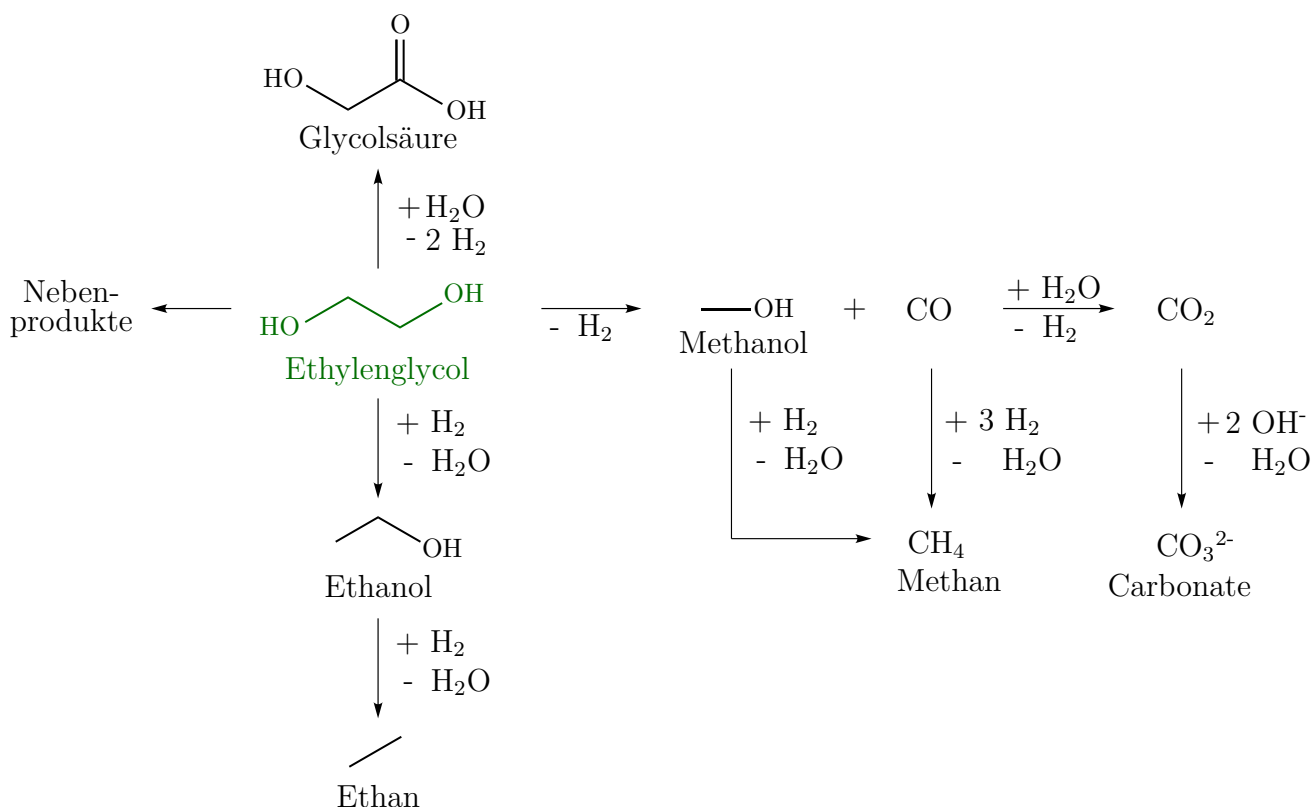


Abbildung 5.1: Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Ethylenglycol.

### 5.1.2 Hydrogenolyse von Propylenglycol

Bei Einsatz von Propylenglycol als Edukt in einem Hydrierversuch (2,5 Gew.%) ist nur ein geringer Umsatz festzustellen. Nach 44 Stunden können geringe Mengen an Milchsäure (Ausbeute 3,6 mol%), Ethanol (Ausbeute 2,0 mol%), Iso-Propanol (Ausbeute 0,9 mol%) und *n*-Propanol (Ausbeute 0,6 mol%) in der Flüssigphase detektiert werden. Da die Bildung der C<sub>2</sub>-Komponente Ethanol aus der C<sub>3</sub>-Komponente Propylenglycol nur durch Abspaltung eines C-Atoms erfolgen kann, ist auch eine geringe Carbonat-Ausbeute von 0,35 mol% detektierbar. In der Gasphase können geringe Ausbeuten an Methan ( $1,2 \cdot 10^{-2}$  mol%), Ethan ( $3,1 \cdot 10^{-3}$  mol%) und Propan ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol%) sowie die verdampften Anteile von Ethanol (Ausbeute  $3,6 \cdot 10^{-2}$  mol%), Iso-Propanol (Ausbeute  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mol%) und *n*-Propanol (Ausbeute  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mol%) detektiert werden. Die Massenbilanz dieses Versuches ist gut geschlossen (99,9 %). Auf dieser Grundlage wird für die Hydrogenolyse von Propylenglycol das folgende Reaktionsnetzwerk aufgestellt (Abbildung 5.2).

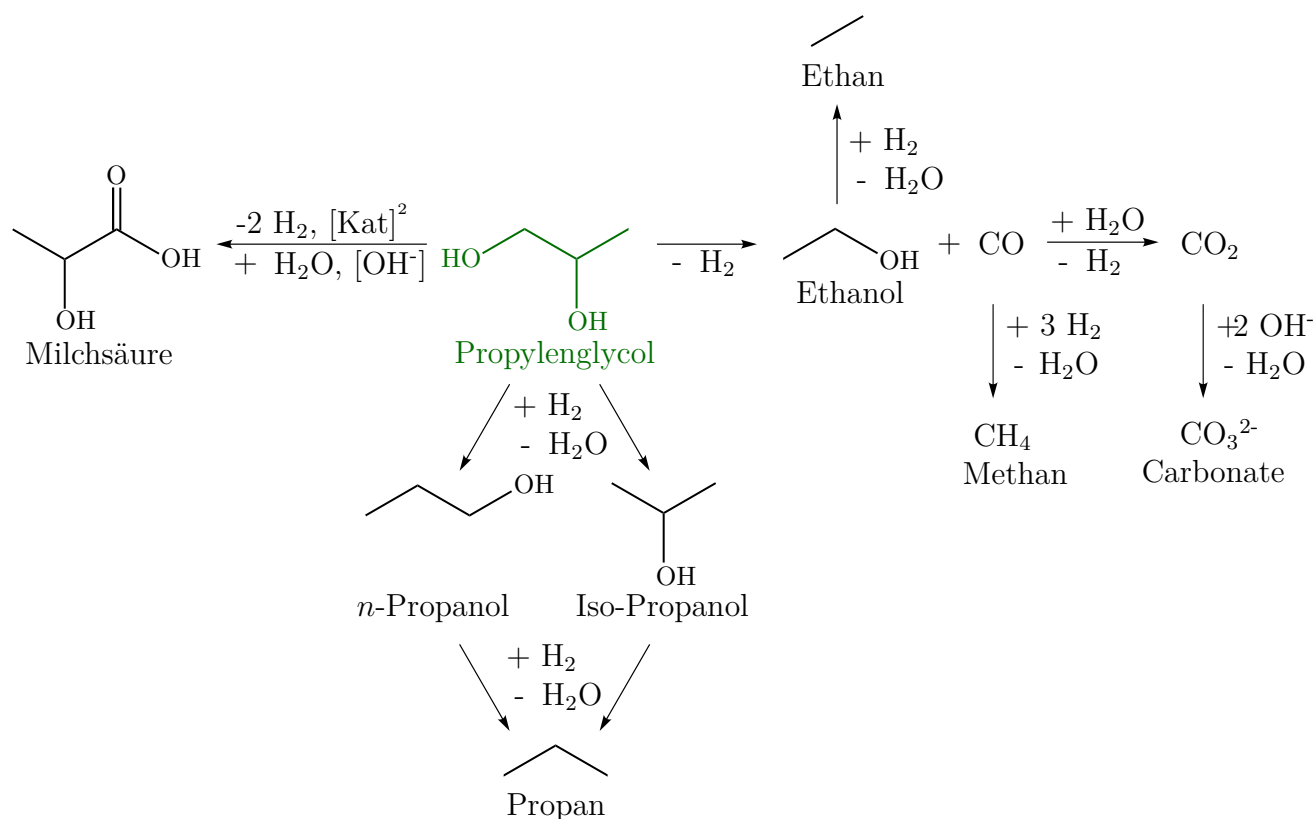


Abbildung 5.2: Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Propylenglycol.

### 5.1.3 Hydrogenolyse von Milchsäure

Bei der Hydrogenolyse von wässriger Milchsäure-Lösung (2,2 Gew.%) findet nahezu kein Umsatz des Eduktes statt. Es werden lediglich geringe Mengen an Propylenglycol (Ausbeute nach 44 Stunden: 2,5 mol%) und Aceton (Ausbeute nach 44 Stunden: 2,7 mol%) gebildet (Abbildung 5.3). Die Massenbilanz ist über die gesamte Versuchsdauer geschlossen. Es ist allerdings zu vermuten, dass Propylenglycol wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben weiter reagiert. Da die synthetisierte Menge an Propylenglycol jedoch sehr gering ist und keine weiteren Komponenten mit der bestehenden Analytik detektiert wurden, ist davon auszugehen, dass die resultierenden Produkte unterhalb der Nachweisgrenze der Analytik liegen.

<sup>2</sup>vermutlich über das instabile Zwischenprodukt Pyruvaldehyd (vgl. Abschnitt 2.2)

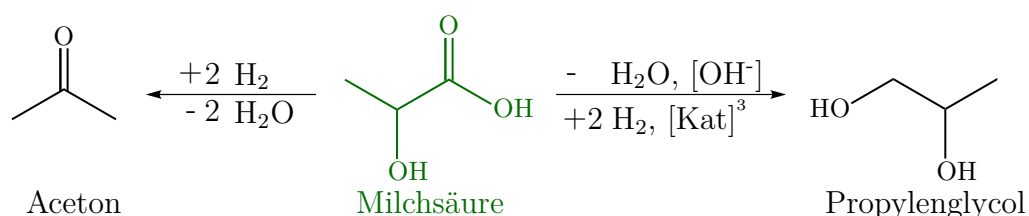


Abbildung 5.3: Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Milchsäure.

### 5.1.4 Hydrogenolyse von Glycerin

Bei der Hydrogenolyse von Glycerin (1,2 Gew.%) findet ein deutlicher Umsatz des Eduktes statt, wobei vorrangig Propylenglycol und Milchsäure gebildet werden (Ausbeute nach 44 Stunden: 38,6 bzw. 55,2 mol%). Nach vollständiger Umsetzung des Glycerins, bleiben die Konzentrationen dieser beiden Komponenten konstant. Da sowohl bei der Hydrogenolyse von Propylenglycol als auch von Milchsäure die jeweils andere Komponente gebildet wurde, deutet dies auf die Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes hin. Eine Desoxygenierung des Glycerins zu 1,3-Propandiol konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Weiterhin entstehen geringe Mengen der C<sub>2</sub>-Komponenten Ethylenglycol und Glycolsäure (Ausbeute nach 44 Stunden: 3,6 mol% bzw. 1,0 mol%) sowie der C<sub>1</sub>-Komponente Kohlenstoffdioxid, das mit der festen Base vollständig zum Carbonat reagiert (Ausbeute nach 44 Stunden: 1,7 mol%). In derselben Größenordnung liegt auch die Ausbeute des Ethanols (2,6 %). Die leichte Abnahme der Ethylenglycol-Ausbeute (0,7 mol% in 24 Stunden) und die geringfügigen Abnahmen der Propylenglycol- und Milchsäure-Ausbeuten (0,6 mol% bzw. 1,0 % in 12 Stunden) zum Ende der Reaktionszeit lassen auf eine Umsetzung dieser Komponenten schließen (vgl. Abbildung 5.1, Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3). Unterstützt wird diese These durch die Detektion der auch bei den anderen Hydrierversuchen auftretenden Reaktionsprodukte (vgl. Tabelle 5.1). Die Konzentration der eingesetzten Glycerin-Lösung beträgt 1,2 Gew.%, was der maximalen Konzentration an Glycerin entspricht, die während der Hydrogenolyse von 10 Gew.%iger Xylitol-Lösung bei denselben Reaktionsbedingungen auftritt. Daher ist zu vermuten, dass bei einem äquivalenten Hydrierversuch mit Xylitol als Edukt 1,4 % des produzierten Ethylenglycols aus Glycerin gebildet werden. Bei Propylenglycol beträgt dieser Anteil 14,4 % und bei Milchsäure beträgt er 23,7 %. Auf Grundlage des Hydrierversuches kann das in Abbildung 5.4 dargestellte Reaktionsnetzwerk für die Hydrogenolyse von Glycerin aufgestellt werden.

<sup>3</sup>vermutlich über das instabile Zwischenprodukt Pyruvaldehyd (vgl. Abschnitt 2.2)

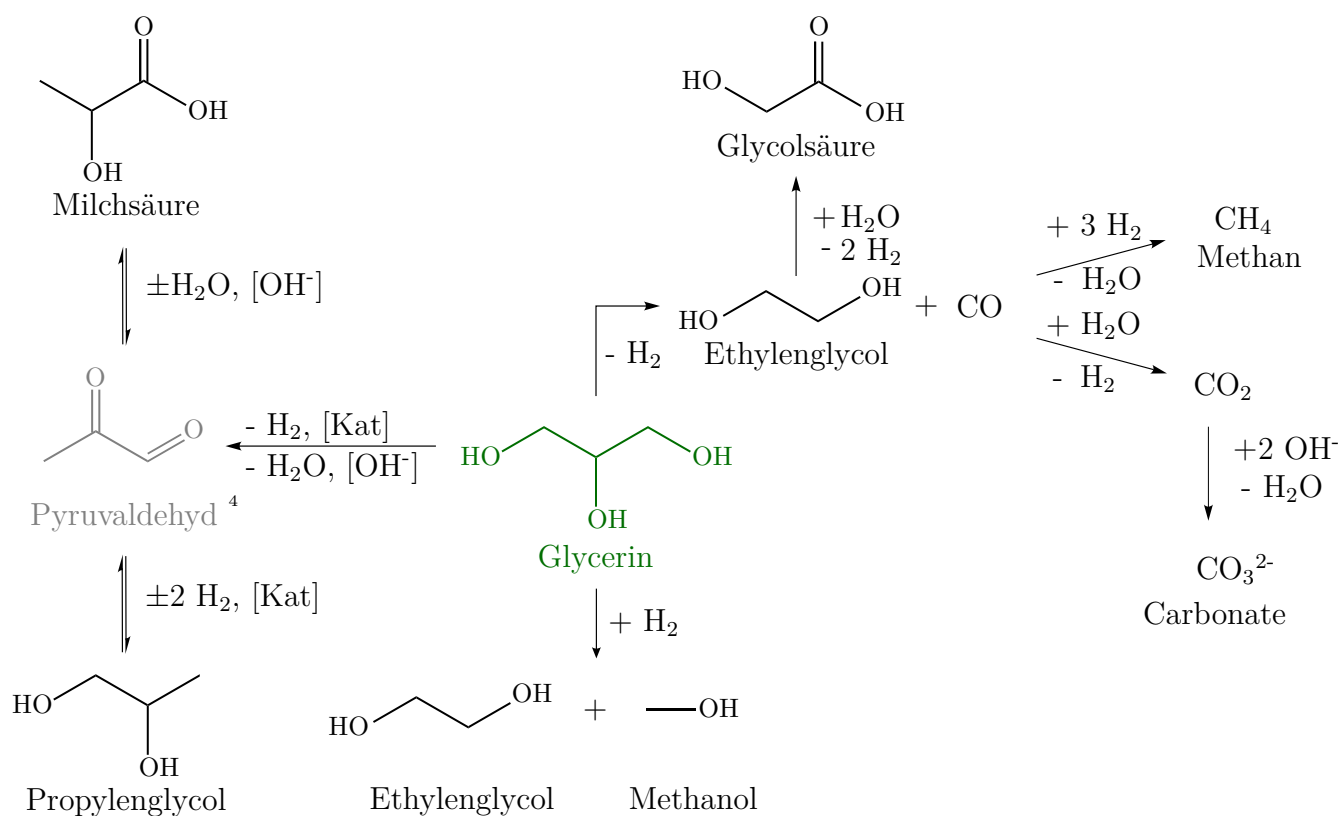


Abbildung 5.4: Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Glycerin.

Tabelle 5.1: Ausbeuten der Nebenprodukte der Glycerin-Hydrogenolyse.

Komponente	Flüssigphase Ausbeute/ %	Gasphase <sup>5</sup> Ausbeute/ 10 <sup>-3</sup> %
Methan		5,8
Methanol	2,2	1,7
Ethan		2,6
Ethanol	2,6	7,9
Propan		1,6
<i>n</i> -Propanol	1,2	9,5
Iso-Propanol	>0,1	3,1
Aceton	2,4	

<sup>4</sup>Pyruvaldehyd konnte mittels der bestehenden Analytik nicht nachgewiesen werden. Der Reaktionspfad über dieses Zwischenprodukt wird in der Literatur jedoch standardmäßig verwendet [9, 71, 73].

<sup>5</sup>Eine Quantifizierung von Aceton in der Gasphase wurde nicht durchgeführt.

### 5.1.5 Hydrogenolyse von Xylitol

Bei der Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung findet eine Isomerisierung des Xylitols zu Ribitol und Arabitol statt. Daraus entstehen vorwiegend die gewünschten Hauptprodukte Ethylen- und Propylenglycol (Ausbeute nach 44 Stunden: 29,6 mol% bzw. 30,4 mol%) sowie das Zwischenprodukt Glycerin und das Nebenprodukt Milchsäure (Ausbeute nach 44 Stunden: 4,7 mol% und 26,5 mol%). Zudem werden geringe Mengen an Glycolsäure und Kohlenstoffdioxid gebildet, welches mit der eingesetzten Base zum entsprechenden Carbonat reagiert (Ausbeute nach 44 Stunden: 3,5 mol% bzw. 1,9 mol%). Ebenso können auch geringe Mengen an Ameisensäure (max. Ausbeute nach 4 Stunden: 0,5 mol%) und Essigsäure (Ausbeute nach 44 Stunden: 1,6 mol%) detektiert werden.

Aus der C-C-Bindungsspaltung des Xylitols und seiner Isomere entstehen weiterhin die isomeren Zuckeralkohole Erythritol und Threitol, die jedoch bis zum Versuchsende vollständig umgesetzt werden. Die zuvor genannten Produkte können in Analogie zu Abbildung 2.15 über verschiedene direkte Reaktionspfade ausgehend von Xylitol entstehen. Die Umsetzung des aus Xylitol gebildeten Glycerins während des Versuchsverlaufes weist jedoch darauf hin, dass auch das Reaktionsspektrum der Glycerin-Hydrogenolyse berücksichtigt werden muss. Ebenso nimmt auch die Ausbeute an Ethylenglycol zum Ende der Versuchszeit (3,1 mol% in 28 Stunden) ab. Die Propylenglycol- und die Milchsäure-Ausbeute bleiben dagegen konstant. Zusätzlich treten eine Vielzahl an unterschiedlichen NebenkompONENTEN auf, die teilweise nicht identifiziert oder aufgrund ihrer sehr geringen Konzentration nicht quantifiziert werden konnten (vgl. Tabelle 5.2). Beispielsweise wurde eine Identifizierung weiterer Desoxygenierungsprodukte wie z.B. von Butan- oder Pentantriolen nicht durchgeführt. Auf Grundlage dieses Hydrierversuches und der zuvor beschriebenen Hydrierversuche der Produkte der Hydrogenolyse von Xylitol kann das in Abbildung 5.5 dargestellte Reaktionsnetzwerk für die Xylitol-Hydrogenolyse aufgestellt werden.

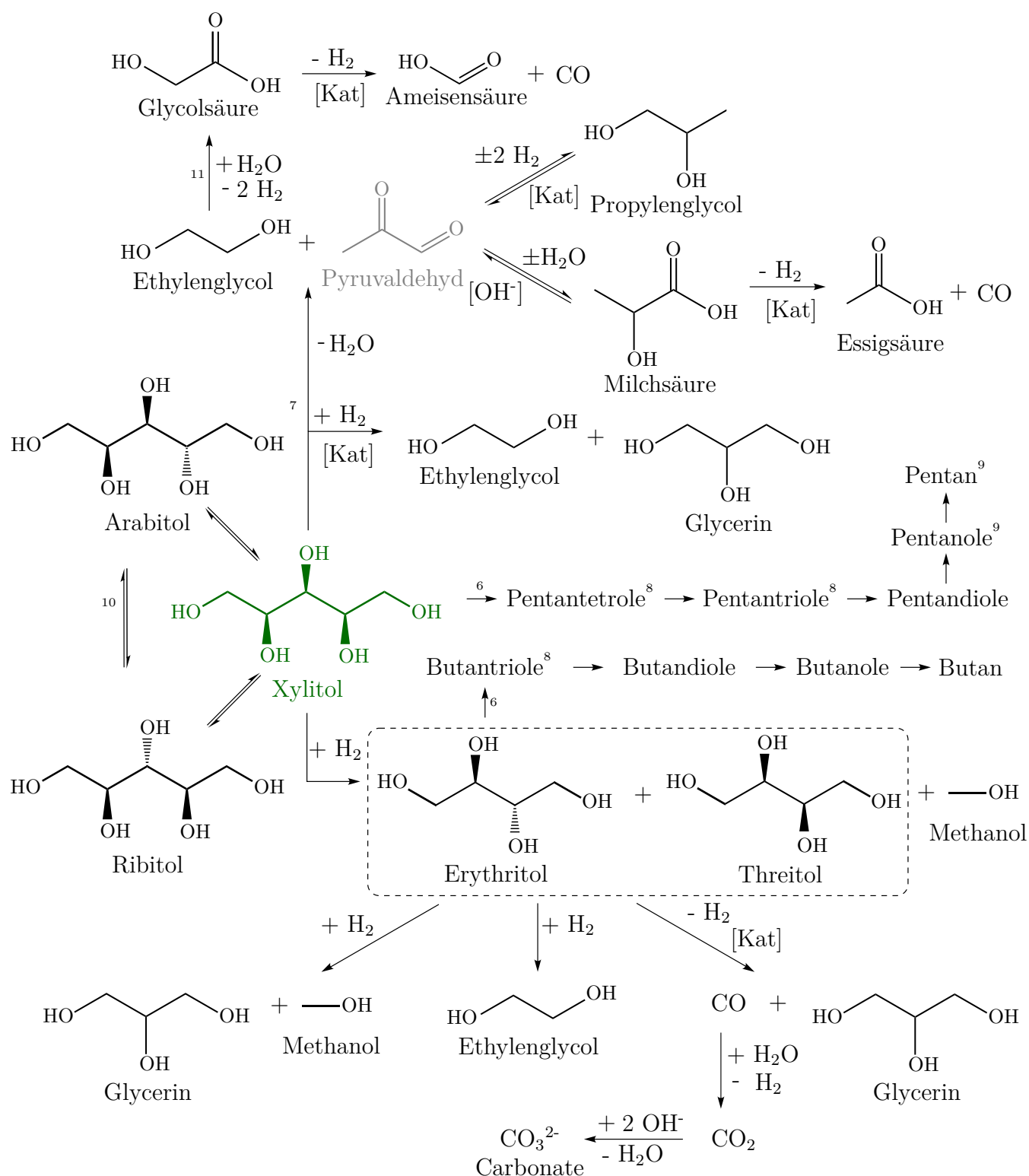


Abbildung 5.5: Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Xylitol.

<sup>6</sup>Die Desoxygenierungen verlaufen am Katalysator unter Reaktion mit Wasserstoff und Abspaltung von Wasser.<sup>7</sup>Diese Reaktionen verlaufen vermutlich über dieselben beiden instabilen Zwischenprodukte (vgl. Abbildung 2.15).<sup>8</sup>Die Analyse dieser Komponenten wurde nicht durchgeführt.<sup>9</sup>Diese Komponenten konnten mit der verwendeten Analytik nicht nachgewiesen werden.<sup>10</sup>Die Isomerisierung erfolgt durch Hydrierung/Dehydrierung und Lobry de Bruin-Alberda van Ekenstein Transformation über den entsprechenden Zucker.<sup>11</sup>Prinzipiell ist auch eine direkte Spaltung des Xylitols zu Pyruvaldehyd und Glycolsäure möglich (vgl. Abbildung 2.15).

Tabelle 5.2: Ausbeuten der Nebenprodukte der Xylitol-Hydrogenolyse.

Komponente	Flüssigphase Ausbeute/ %	Gasphase <sup>12</sup> Ausbeute/ 10 <sup>-3</sup> %
Methan		16,0
Methanol	1,7	23,0
Ethan		16,0
Ethanol	1,7	53,0
Propan		3,3
<i>n</i> -Propanol	0,2	16,0
Iso-Propanol	0,3	68,0
Aceton	0,5	
<i>n</i> -Butanol	>0,1	3,3
2-Butanol	>0,1	1,5
1,2-Butandiol	0,9	
1,4-Butandiol	>0,1	
2,3-Butandiol	1,4	
1,2-Pentandiol	0,3	

## 5.2 Systematische Messungen zur Bestimmung der Glycerin-Reaktionskinetik

Da das Reaktionsnetzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse sehr komplex ist, erfolgt zunächst eine Untersuchung des Reaktionsnetzwerkes der Glycerin-Hydrogenolyse, das ein Subsystem des Xylitol-Netzwerkes darstellt. Dazu wird der Einfluss der Betriebsgrößen, d.h. absolute Basenmenge, Eingangskonzentration, Katalysatormenge, Druck und Temperatur, auf die Ausbeute der Produkte und die Massenbilanz der Versuche qualitativ untersucht. Aufgrund der Vielzahl an Nebenprodukten werden bei diesen Untersuchungen nur die zeitlichen Verläufe der Hauptkomponenten betrachtet. Die Massenbilanz stellt dagegen die Summe aller Produkt-Ausbeuten und des Glycerin-Restanteils dar. Die Anteile von Gasphasenkomponenten, Flüssigphasenkomponenten und Feststoffen an der Gesamtmassenbilanz sind für das jeweilige Versuchsende und bei Vollumsatz des Glycerins in Tabelle A.8 und Tabelle A.7 im Anhang zu finden. Damit bei der Ermittlung der Reaktionskinetik ein Übertrag der Ergebnisse der Glycerin-Hydrogenolyse auf das Netzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse stattfinden kann, müssen die Bedingungen dieser Versuche entsprechend äquivalent gewählt werden. Daher wurden die zentralen Bedingungen der Glycerin-Hydrogenolyse ausgehend von dem Standard-Versuch der Xylitol-Hydrogenolyse (10 Gew.%ige Xylitol-Lösung,  $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) gewählt. Bei diesem Versuch wurde eine maximale Glycerin-Konzentration von 1,2 Gew.% erzielt, was als Ausgangskonzentration der Glycerin-Hydrogenolyse festgelegt wurde.

<sup>12</sup>Die Analyse der Diole in der Gasphase wurde nicht durchgeführt.

### 5.2.1 Variation der Basenmenge

Der lösliche Anteil der festen Base fungiert im Reaktionssystem als homogener Co-Katalysator. Bei Zugabe einer ausreichenden Basenmenge, bildet sich eine Suspension aus Base und Reaktionslösung. Die Menge an Hydroxid-Ionen, die zur Neutralisierung von entstehenden Säuren benötigt wird, kann aus diesem "Depot" nachgelöst werden. Die Löslichkeit der festen Base ist nur von der Temperatur im Reaktionssystem abhängig, sodass der pH-Wert über die Versuchsdauer konstant bleibt (vgl. Abschnitt A.8). Da die exakte Dosierung der Base nur möglich ist, wenn die Menge der entstehenden Säuren bekannt ist, werden die Hydrierversuche mit Basenüberschuss durchgeführt. Dies verhindert eine Stagnation der Reaktionen durch den vollständigen Verbrauch der Base.

Allgemein findet eine vollständige Umsetzung der 1,2 Gew.-%igen Glycerin-Lösung nach 28 Stunden statt, wobei Propylenglycol und Milchsäure (MS) als Hauptprodukte entstehen. Daneben werden geringe Mengen an Ethylenglycol gebildet. Die Ausbeute des Ethylenglycols besitzt einen maximalen Wert von ca. 4,7 mol% nach ca. 20 Stunden Reaktionsdauer und nimmt anschließend ab. Eine Umsetzung von Propylenglycol und Milchsäure findet nur geringfügig statt. Die Massenbilanz besitzt bei beiden Versuchen Werte über 100 %. Bei dem Versuch mit  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  ist ein Anstieg der Bilanz bis zu einer Versuchsdauer von 10 Stunden zu beobachten, wobei dieser Wert anschließend nahezu konstant bleibt. Bei dem Versuch mit  $0,6 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  bildet sich ein Minimum der Bilanz nach ca. 28 Stunden aus, wobei die Massenbilanz minimal 97,7 % beträgt (vgl. Abbildung 5.6). Besonders die Werte der Massenbilanz über 100 % sind auf die geringen Edukt-Konzentrationen in Kombination mit der Messungenauigkeit der Analysegeräte zurückzuführen.



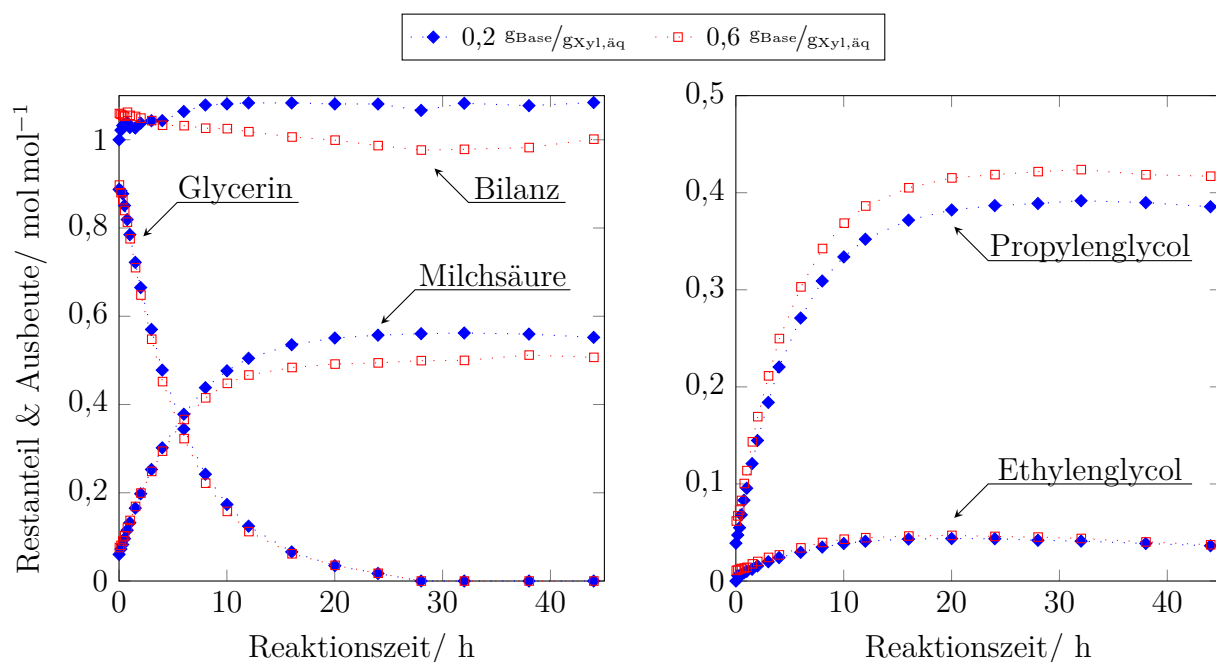


Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Glycerin-Hydrogenolyse bei Variation der absoluten Basenmenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033\text{ gKat/gXyl,äq}$ ).

Der Ablauf der homogen katalysierten Reaktionen hängt nur von der gelösten Basenkonzentration ab. Daher war eine Veränderung der zeitlichen Verläufe von Restanteil und Produktausbeuten durch Variation der absoluten Basenmenge nicht zu erwarten. In Abbildung 5.6 ist zu erkennen, dass eine Variation der Basenmenge nahezu keinen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf des Glycerin-Restanteils und die Ethylenglycol-Ausbeute hat. Wird berücksichtigt, dass die Propylenglycol-Ausbeute bereits aufgrund des Anfahrvorganges unterschiedlich ist, ist der Einfluss der Basenmenge gering. Die maximale PG-Ausbeute bei Einsatz von  $0,6\text{ gBase/gXyl,äq}$  ist nach 38 Stunden erreicht und beträgt  $42,4\text{ mol\%}$ , während bei Einsatz von  $0,2\text{ gBase/gXyl,äq}$  nach 32 Stunden eine Ausbeute von  $39,2\text{ mol\%}$  erzielt wird. Der zeitliche Verlauf der Milchsäure-Ausbeute zeigt eine Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an fester Base. Während bei Einsatz von  $0,6\text{ gBase/gXyl,äq}$  nach 38 Stunden eine maximale Ausbeute von  $51,2\text{ mol\%}$  erzielt wird, beträgt sie bei Einsatz von  $0,2\text{ gBase/gXyl,äq}$  nach 32 Stunden  $56,2\text{ mol\%}$ . Ausgehend vom Reaktionsnetzwerk der Glycerin-Hydrogenolyse zeigt sich, dass Milchsäure über einen basekatalysierten Reaktionsschritt gebildet wird. Wird eine größere Basenmenge zudosiert, kann bedingt durch die größere absolute Oberfläche der Feststoffpartikel eine größere Menge an Base in derselben Zeit nachgelöst werden. Daher ist die Bildung einer größeren Milchsäuremenge bei größerer Basenmenge wahrscheinlich. Das Auftreten einer geringeren Milchsäure-Ausbeute ist dagegen unerwartet. Ausgehend davon, dass sich Milchsäure über instabile Zwischenprodukte bildet, könnte diese Beobachtung auf die bessere Stabilisierung und eine daraus resultierende

langsamere Umsetzung zu Milchsäure zurückzuführen sein. Da das Zwischenprodukt jedoch nicht detektiert werden kann, müssten umfangreiche Studien (beispielsweise zur Ermittlung der Energieniveaus der Übergangskomponenten) zur Verifizierung durchgeführt werden.

Der zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten in Abhängigkeit von der eingesetzten Basenmenge ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Anfangsumsatzes ist der Einfluss der Basenmenge auf die Wertprodukt-Ausbeute gering. Sie beträgt nach 32 Stunden bei Einsatz von  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$  maximal 43,3 mol% und bei Einsatz von  $0,6 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$  maximal 46,8 mol%. Wird Milchsäure als Wertprodukt mit berücksichtigt, zeigt sich eine leichte Abhängigkeit der Wertprodukt-Ausbeute von der eingesetzten Basenmenge. Bei Einsatz von  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$  beträgt die maximale Ausbeute nach 32 Stunden 98,8 mol%, während sie bei Einsatz von  $0,6 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$  nach 38 Stunden 97,1 mol% beträgt.

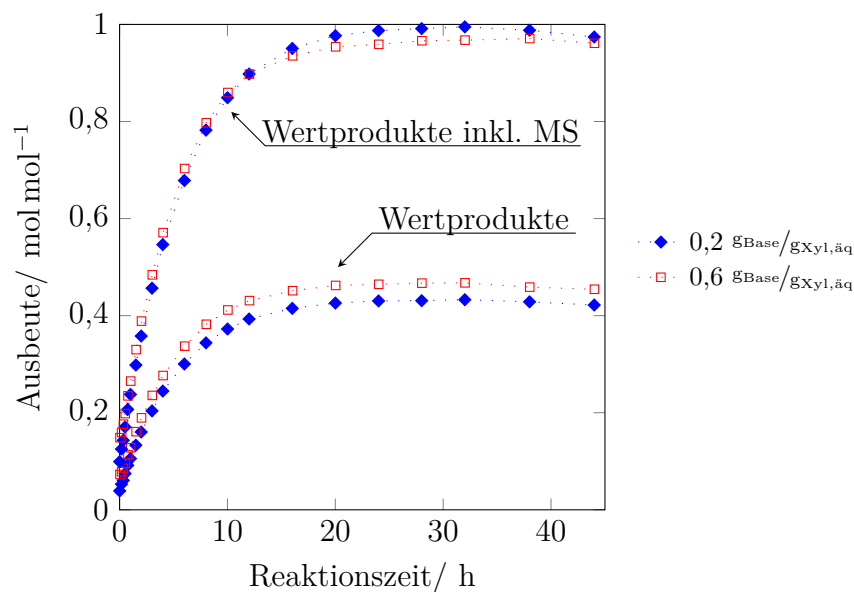


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Wertproduktausbeuten von der Basenmenge (Wertprodukte: EG & PG;  $T=170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=80 \text{ bar}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$ ).

### 5.2.2 Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration

Zu Ermittlung der Reaktionskinetik der Glycerin-Hydrogenolyse ist die Untersuchung des Einflusses von Katalysatormenge und Eingangskonzentration auf die zeitlichen Konzentrations- bzw. Ausbeuteverläufe notwendig. Dazu wurden Hydrierversuche bei einer konstanten Betriebstemperatur von 170 °C und einem Betriebsdruck von 80 bar sowie einer Basenmenge von  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}}$  ( $\triangleq 1,67 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Gly}}}$ ) durchgeführt. Die weiteren Betriebsbedingungen der Experimente sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Betriebsbedingungen Glycerin - Variation Katalysatormenge und Eingangskonzentration.

Konzentration/ Gew. %	Katalysatormenge/ $\frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}}$		
	0,033	0,040	0,050
0,6	x		
1,2	x	x	x
2,4	x		

#### Variation der Katalysatormenge

In Abbildung 5.8 sind die Verläufe des Glycerin-Restanteils, der Ausbeuten der Hauptkomponenten und der Summe der Produkt-Ausbeuten (Bilanz) als Funktion der modifizierten Zeit und in Abhängigkeit von der Katalysatormenge bei konstanter Eingangskonzentration dargestellt. Aufgrund des Bereiches in dem die Katalysatormenge variiert wurde, war bei den durchgeführten Versuchen keine Änderung der zeitlichen Ausbeute-Verläufe zu erwarten (vgl. Abschnitt 4.4.1). Es zeigt sich jedoch, dass bei steigender Katalysatormenge sowohl der Glycerin-Restanteil zu-, als auch die Milchsäure-Ausbeute abnimmt. Während dies bei Betrachtung der Milchsäure-Ausbeute eindeutig ist, kann dieser Aspekt für den Glycerin-Restanteil bei Berücksichtigung des Anfangsumsatzes verdeutlicht werden. Wird auch bei Propylenglycol die Start-Konzentration berücksichtigt, sind die zeitlichen Ausbeute-Verläufe identisch. Auch der zeitliche Ausbeute-Verlauf des Ethylenglycols ist bei Variation der Katalysatormenge konstant. Der kontinuierliche Abfall der EG-Ausbeute ist auf die Umsetzung zu  $\text{C}_1$ -Produkten zurückzuführen. Die Massenbilanzen der Versuche sind über den gesamten Versuchszeitraum geschlossen. Die Abweichungen der Bilanzen sind auf die bereits erwähnten Messungenauigkeiten der Analysegeräte zurückzuführen.

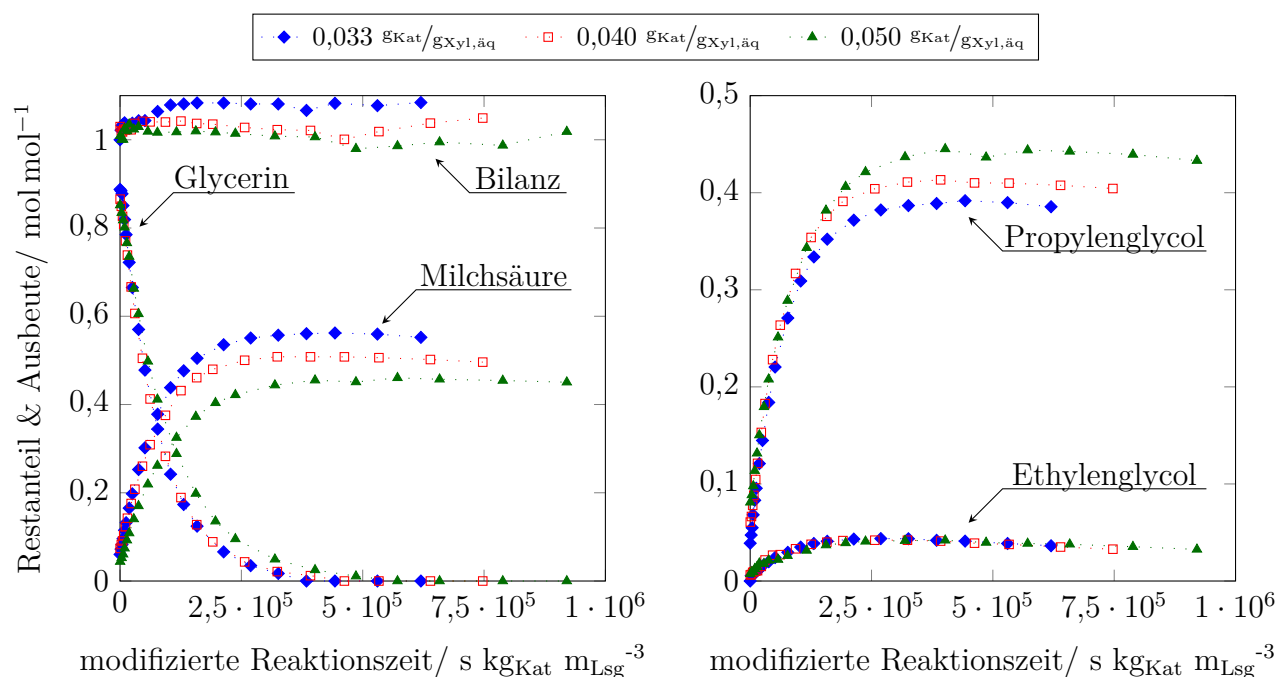


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Glycerin- bei Variation der Katalysatormenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $1,2\text{ Gew.}\%$  Glycerin,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ).

Bezugnehmend auf die Milchsäure wird deutlich, dass eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, durch die Zugabe größerer Mengen an Katalysator, zu einer Verringerung der Milchsäure-Ausbeute führt. Das bedeutet, dass das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit der Milchsäure-Bildung zu Katalysatormenge bei den herrschenden Betriebsbedingungen nicht konstant ist. Bereits in Abschnitt 4.4.1 wurde gezeigt, dass eine Limitierung des Stofftransportes von der Gas- in die Flüssigphase bei den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht vorhanden ist. Daher sollten weitere Untersuchungen, z.B. zur Mikrokinetik der Reaktionsschritte, die bei der Umsetzung des Glycerins zu Milchsäure ablaufen, durchgeführt werden, um diesen Aspekt vollständig erfassen zu können. Da diese Betriebsbedingungen auf Grundlage der Bedingungen der Xyliol-Hydrogenolyse ausgewählt wurden, ist dieser Einfluss auch im Reaktionssystem der Xylitol-Hydrogenolyse zu erwarten.

## Variation der Eingangskonzentration

In Abbildung 5.9 sind die Verläufe des Glycerin-Restanteils, der Ausbeuten der Hauptprodukte und der Summe der Produkt-Ausbeuten (Bilanz) bei konstanter Katalysatormenge für verschiedene Eingangskonzentrationen des Glycerins als Funktion der modifizierten Zeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Glycerin-Restanteil mit steigender Konzentration langsamer abnimmt. Dies entspricht einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Glycerin-Umsetzung

mit steigender Konzentration, was auf eine Reaktionsordnung kleiner 1 bei Verwendung eines Potenzansatzes schließen lässt. Da die Bildungsgeschwindigkeit des Ethylenglycols mit steigender Glycerin-Konzentration abnimmt, ist auch hier eine Reaktionsordnung zu erwarten, die kleiner als 1 ist. Bei Betrachtung der zeitlichen Verläufe der Propylenglycol- und Milchsäure-Ausbeuten fällt auf, dass sich diese gegenläufig verhalten. Während die Milchsäure-Ausbeute mit steigender Glycerin-Konzentration sinkt, steigt die Propylenglycol-Ausbeute entsprechend an. Der Grund hierfür könnte eine Konkurrenzsituation zwischen den beiden Komponenten sein, beispielsweise wie in Abbildung 2.15 dargestellt durch die Bildung und Umsetzung des Zwischenproduktes Pyruvaldehyd. Die Massenbilanzen dieser Versuche sind über die gesamte Versuchsdauer gut geschlossen.

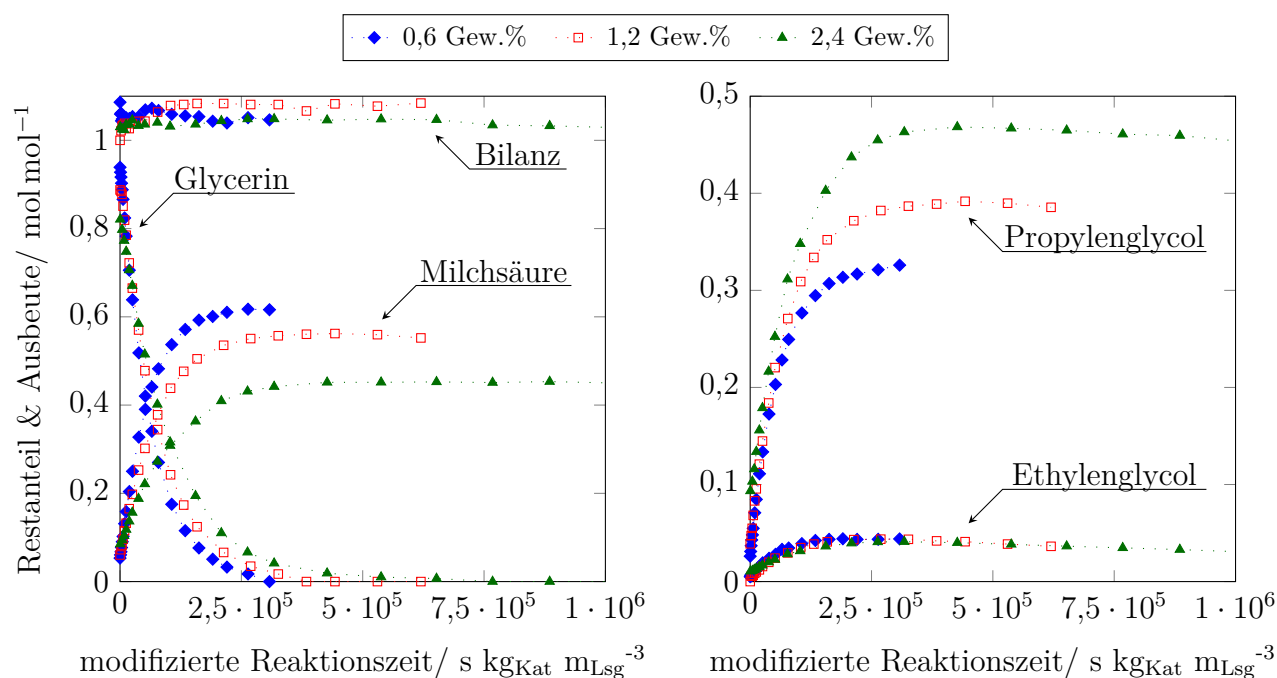


Abbildung 5.9: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Glycerin-Hydrogenolyse bei Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}$ ).

Der zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Das Maximum der Wertprodukt-Ausbeute nimmt mit zunehmender Glycerin-Konzentration zu. Während es bei einer Konzentration von 0,6 Gew.% ca. 37,0 mol% beträgt, nimmt es bei einer Glycerin-Konzentration von 2,4 Gew.% einen Wert von 50,8 mol% an. Wird Milchsäure als Wertprodukt mit berücksichtigt, zeigt sich ein genau entgegengesetztes Verhalten. Während das Ausbeute-Maximum bei einer Glycerin-Konzentration von 0,6 Gew.% einen Wert von 98,6 mol% annimmt, beträgt es bei Einsatz einer 2,4 Gew.%igen Glycerin-Lösung nur 96,0 mol%.

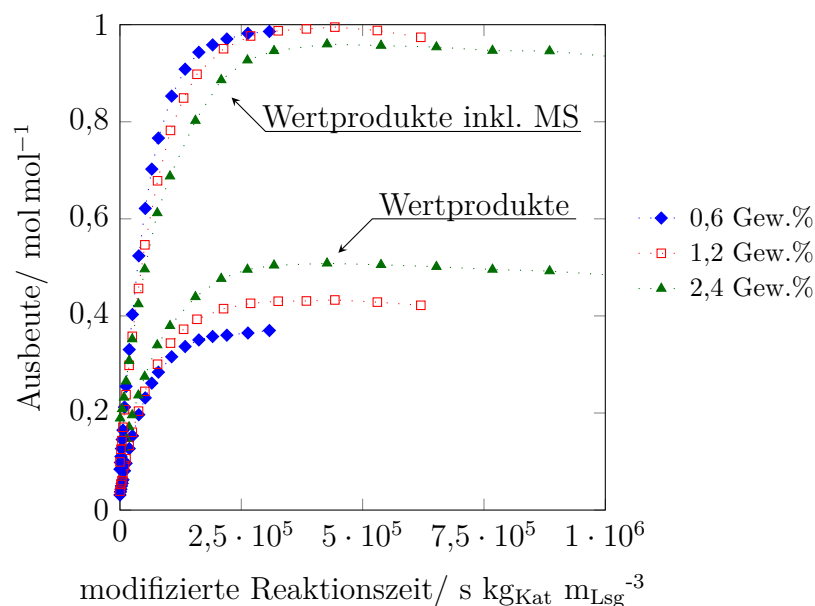


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Wertproduktausbeuten von der Eingangskonzentration (Wertprodukte: EG & PG;  $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ).

### 5.2.3 Druck- und Temperaturabhängigkeit

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik ist neben der Berücksichtigung des Einflusses der Eingangskonzentration auch die Untersuchung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Konzentrations- bzw. Ausbeuteverläufe notwendig. Dazu wurden Hydrierversuche unter konstanter Eingangskonzentration des Glycerins (1,2 Gew.%) und konstanter Katalysatormenge von  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$  ( $\triangleq 0,278\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Gly}}$ ) durchgeführt. Die weiteren Betriebsbedingungen der Hydrierversuche sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Bereits der Hydrierversuch, der bei einer Temperatur von  $190\text{ °C}$  durchgeführt wurde, ist aufgrund des Anfangsumsatzes von knapp 40 % kritisch zu betrachten. Bei einer Betriebstemperatur von  $200\text{ °C}$  ist aufgrund des Anfangsumsatzes von 60 % keine valide Aussage bezüglich der Konzentrationsverläufe möglich, weshalb dieser Versuch nicht berücksichtigt wird.

Tabelle 5.4: Betriebsbedingungen Glycerin - Variation von Druck und Temperatur.

Druck/ bar	Temperatur/ °C			
	170	180	190	200
40	x			
60	x			
80	x	x	x	(x)
100	x			

## Druckabhängigkeit

Die Abbildung 5.11 zeigt die zeitlichen Verläufe des Glycerin-Restanteils, der Ausbeuten der Hauptprodukte und der Summe aller Produkt-Ausbeuten (Bilanz) als Funktion des Druckes bei konstanter Betriebstemperatur (170 °C). Bei Betrachtung der Massenbilanzen fällt auf, dass die Bilanzen der Versuche mit 80 bar und 100 bar über die gesamte Versuchsdauer geschlossen sind. Auch die Bilanz des Versuches bei 60 bar zeigt bis zu einer Versuchsdauer von 28 Stunden nur geringe Abweichungen von 100 %. Einzig bei dem Hydrierversuch, der bei einem Druck von 40 bar durchgeführt wurde, nimmt die Massenbilanz kontinuierlich über die Versuchsdauer ab (96,7 % nach 28 Stunden). Ein deutlicher Anstieg dieser Bilanz zeigt sich jedoch beim letzten Versuchspunkt (44 Stunden), bei dem auch die Carbonat-Ausbeute berücksichtigt werden kann. Es wird daher vermutet, dass das Abfallen der Massenbilanz auf die Carbonat-Bildung zurückzuführen ist. Aus dem zeitlichen Verlauf des Glycerin-Restanteils ist zu erkennen, dass dieser mit steigendem Druck langsamer abnimmt. Die Konzentration des Wasserstoffes nimmt jedoch bei konstanter Temperatur linear mit dem Druck zu. Daher ist davon auszugehen, dass die Umsetzung des Glycerins durch die Anwesenheit des Wasserstoffes gehemmt wird. Bei Annahme eines Potenzansatzes für die Glycerin-Umsetzung resultiert daraus eine Reaktionsordnung in Bezug auf Wasserstoff, die kleiner als 0 ist ( $m_{H_2} < 0$ ). Bei Betrachtung des Reaktionsnetzwerkes (vgl. Abbildung 5.4) zeigt sich, dass einige der Reaktionen unter Abspaltung von Wasserstoff verlaufen; diese Reaktionsschritte werden bei Abnahme des Betriebsdruckes entsprechend begünstigt.

Ebenso zeigen auch die zeitlichen Verläufe der Ethylenglycol-, Propylenglycol- und Milchsäure-Ausbeute eine Druckabhängigkeit, wobei die Umsetzung des Glycerins zu diesen Komponenten durch niedrigen Wasserstoffdruck begünstigt wird. Bei den genannten Komponenten sind zudem Abbaureaktionen zu beobachten, deren Anteil mit sinkendem Wasserstoffdruck zunimmt. Der Ablauf von Folgereaktionen, die ebenfalls durch niedrigen Wasserstoffdruck begünstigt werden, analog zu Abbildung 5.1, Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3, ist wahrscheinlich. Es ist zu erkennen, dass die Bildungsreaktion des Ethylenglycols eine stärkere Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck besitzt, als die Folgereaktionen. Daraus resultiert, dass das Maximum der EG-Ausbeute bei einem Betriebsdruck von 40 bar bereits nach 8 Stunden erreicht ist ( $Y_{EG}=4,5$  mol%), während das Ausbeute-Maximum bei einem Betriebsdruck von 100 bar erst nach 32 Stunden erreicht wird ( $Y_{EG}=4,0$  mol%). Im Gegensatz dazu besitzt die Bildungsreaktion des Propylenglycols eine geringere Abhängigkeit vom Betriebsdruck als die Folgereaktionen. Daraus resultiert bei einem Betriebsdruck von 40 bar eine maximale Ausbeute des Propylenglycols von 36,1 mol% nach 10 Stunden Reaktionszeit ebenso wie eine maximale PG-Ausbeute von 40,1 mol% bei einem Druck von 100 bar nach 38 Stunden. In gleicher Weise hängt auch die Milchsäure-Ausbeute vom Druck

ab. Während die maximale MS-Ausbeute bei einem Betriebsdruck von 40 bar nach 12 Stunden erreicht ist und 52,7 mol% beträgt, nimmt die Milchsäure-Ausbeute für einen Betriebsdruck von 80 bar nach 32 Stunden einen Wert von 56,2 mol% an. Die maximale MS-Ausbeute für einen Betriebsdruck von 100 bar ist mit 55,4 mol% jedoch etwas niedriger und wird nach 38 Stunden erzielt. Ein möglicher Grund für diese geringe Abweichung vom erwarteten Verhalten (Abweichung ca. 1,4 %) könnten Messungenauigkeiten sein.

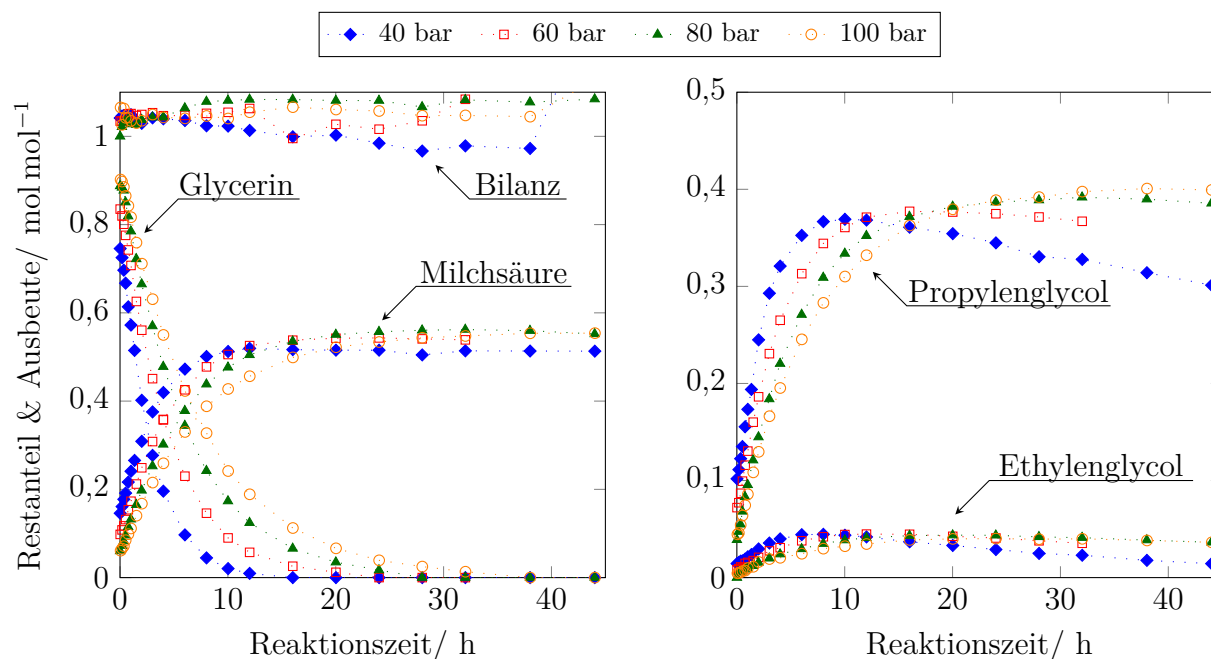


Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Glycerin-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ).

Der zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten ist in Abhängigkeit vom Betriebsdruck in Abbildung 5.12 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Maximum der Wertprodukt-Ausbeute mit zunehmendem Druck später erreicht wird. Während dieses Maximum (EG+PG) bei einem Druck von 40 bar bereits nach 10 Stunden erreicht ist und 41,3 mol% beträgt, wird es bei einem Druck von 100 bar erst nach 38 Stunden erreicht und beträgt 43,9 mol%. Wird ebenfalls Milchsäure als Wertprodukt berücksichtigt, ist das Ausbeute-Maximum bei einem Druck von 40 bar nach 12 Stunden erreicht und beträgt 93,0 mol%, während es bei einem Druck von 100 bar nach 38 Stunden 99,3 mol% beträgt.



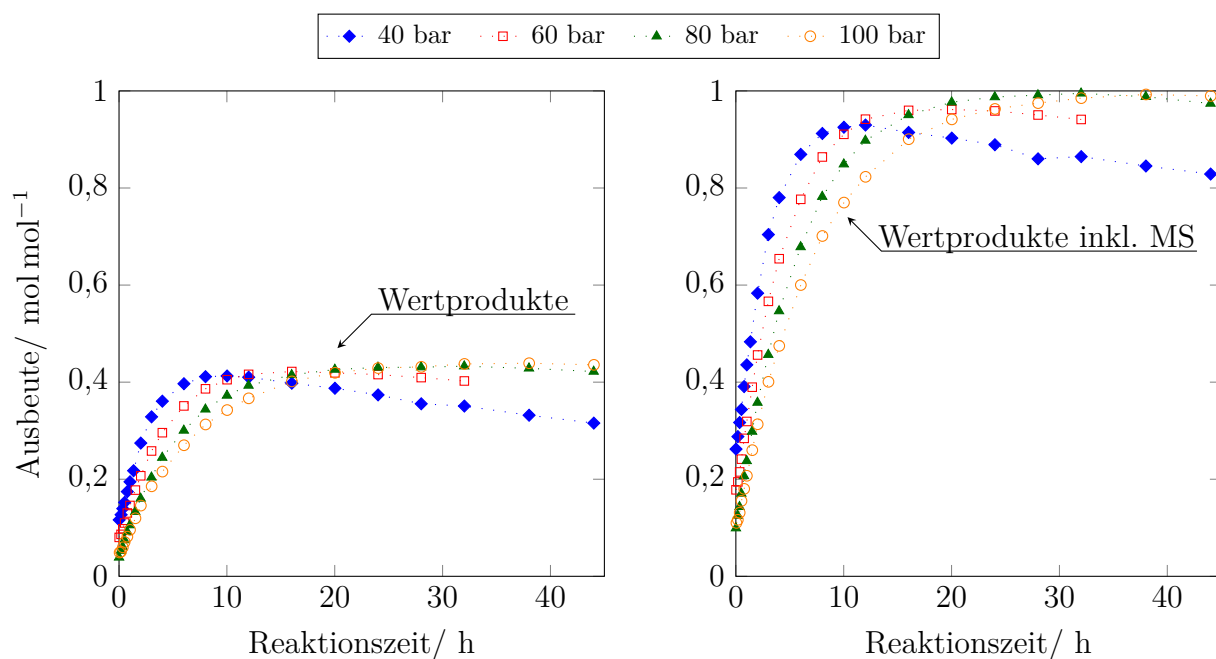


Abbildung 5.12: Druckabhängigkeit der Wertproduktausbeute (Wertprodukte EG & PG;  $T=170\text{ °C}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ).

## Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der zeitlichen Verläufe von Glycerin-Restanteil, Produkt-Ausbeuten und der Summe aller Produkt-Ausbeuten (Bilanz) sind als Funktion der modifizierten Zeit bei einem konstanten Betriebsdruck von 80 bar in Abbildung 5.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Massenbilanzen der Versuche über die gesamte Versuchsdauer gut geschlossen sind. In Bezug auf den Verlauf des Glycerin-Restanteils führt eine Zunahme der Reaktionstemperatur zu einer Erhöhung des Umsatzes. Die Grundlage hierfür bildet die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und somit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Beschrieben wird dieser Einfluss durch den Arrhenius-Ansatz (vgl. Gleichung 2.6). Da die Geschwindigkeitskonstante eine Funktion der Aktivierungsenergie und der reziproken Temperatur ist, führt ein höherer Temperatureinfluss der Reaktionsgeschwindigkeit zu einer höheren Aktivierungsenergie. Bei Betrachtung der zeitlichen Verläufe der Produkt-Ausbeuten der Glycerin-Hydrogenolyse fällt auf, dass die Geschwindigkeiten der Bildungsreaktionen dieser Komponenten mit steigender Temperatur zunehmen. Die Zunahme der maximalen Ethylenglycol-Ausbeute mit steigender Temperatur zeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Bildungsreaktion größer ist als die Temperaturabhängigkeit der Folgereaktionen. Während das Maximum der Ethylenglycol-Ausbeute bei  $170\text{ °C}$  nach ca. 20 Stunden erreicht ist und  $4,4\text{ mol\%}$  beträgt, wird die maximale Ausbeute bei einer Betriebstemperatur von  $190\text{ °C}$  schon nach 3 Stunden erreicht und beträgt  $5,2\text{ mol\%}$ . Im Gegensatz dazu nehmen die Maxima der Propylenglycol- und der Milchsäure-Ausbeuten

mit steigender Temperatur ab. Dies resultiert aus einer schwächeren Temperaturabhängigkeit der Bildungsreaktion dieser Komponenten im Vergleich zu der Temperaturabhängigkeit der Folgereaktionen. Das Maximum der Propylenglycol-Ausbeute ist bei einer Betriebstemperatur von 170 °C nach 32 Stunden erreicht und beträgt 39,2 mol%, während das Ausbeute-Maximum bei 190 °C nach 6 Stunden erreicht ist und 36,5 mol% beträgt. Im Vergleich dazu beträgt das Maximum der Milchsäure-Ausbeute bei einer Betriebstemperatur von 170 °C 56,2 mol% und wird ebenfalls nach 32 Stunden erzielt, während das Ausbeute-Maximum bei 190 °C nach 8 Stunden erreicht wird und 54,0 mol% beträgt.

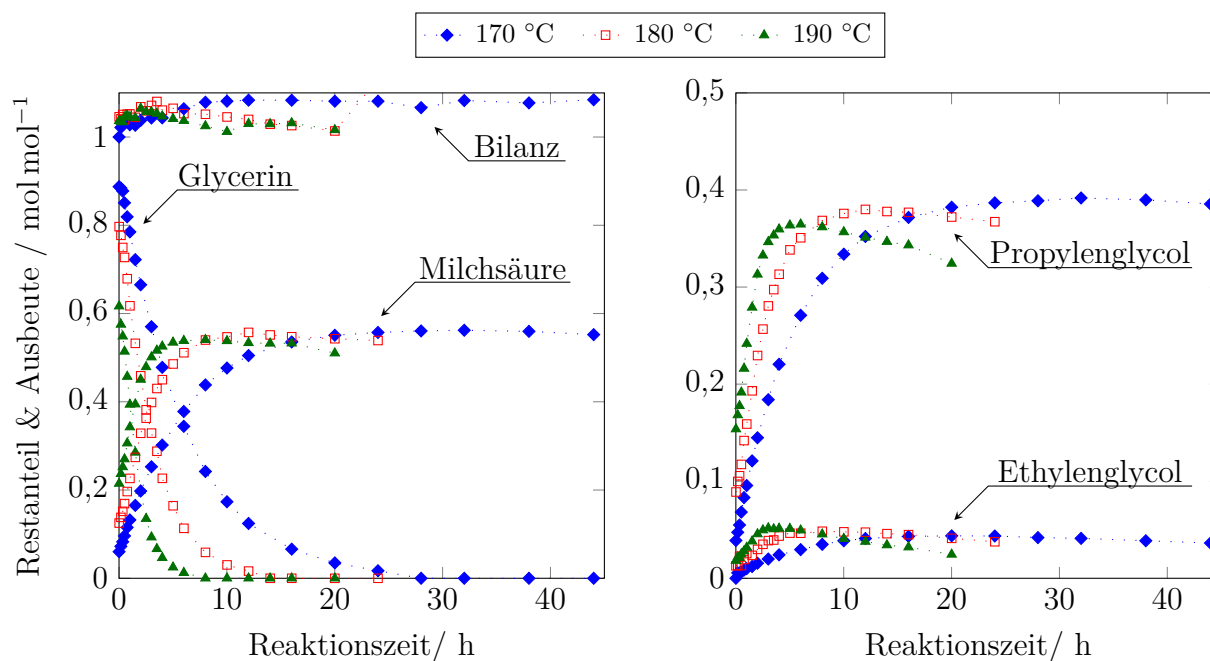


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Glycerin-Hydrogenolyse bei Temperaturvariation ( $p=80$  bar, 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033 \frac{g_{Kat}}{g_{Xyl, \ddot{a}q}}$ ,  $0,2 \frac{g_{Base}}{g_{Xyl, \ddot{a}q}}$ ).

Der zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Das Maximum der Wertprodukt-Ausbeute wird mit zunehmender Temperatur zu einem früheren Zeitpunkt im Reaktionsverlauf erreicht. Während das Maximum (EG+PG) bei einer Temperatur von 190 °C bereits nach 5 Stunden erreicht ist und 41,5 mol% beträgt, wird es bei einer Temperatur von 170 °C erst nach 32 Stunden erreicht und beträgt 43,3 mol%. Unter Berücksichtigung von Milchsäure als Wertprodukt ist das Ausbeute-Maximum bei einer Temperatur von 170 °C nach 32 Stunden erreicht und beträgt 99,5 mol%, während es bei einer Temperatur von 190 °C bereits nach 6 Stunden erreicht wird und 95,2 mol% beträgt.

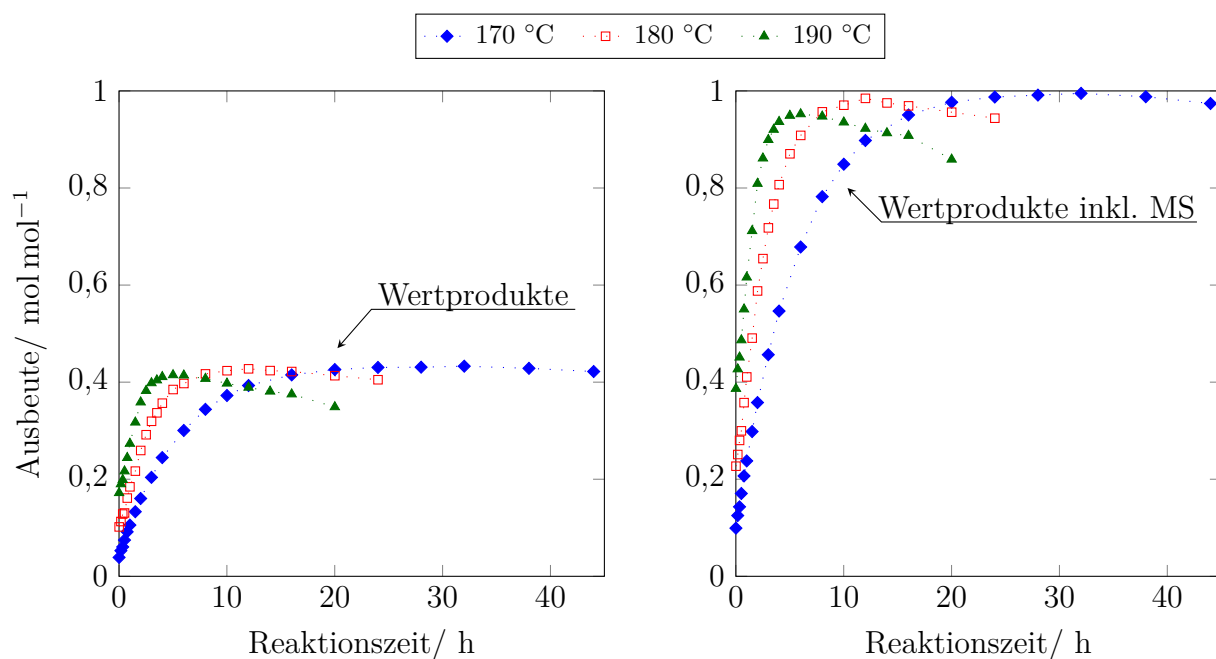


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der Wertproduktausbeuten (Wertprodukte: EG & PG;  $p=80$  bar, 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}}$ ).

### 5.3 Systematische Messungen zur Bestimmung der Xylitol-Reaktionskinetik

Nachdem der Einfluss der Betriebsgrößen d.h. eingesetzte Basenmenge, Katalysatormenge, Eingangskonzentration, Druck und Temperatur auf die Produkt-Ausbeuten der Glycerin-Hydrogenolyse qualitativ betrachtet wurde, wird eine entsprechende Betrachtung auch bei den Massenbilanzen und den Produkt-Ausbeuten der Xylitol-Hydrogenolyse durchgeführt. Aufgrund der Vielzahl an Nebenprodukten werden bei diesen Untersuchungen nur die zeitlichen Verläufe der Hauptkomponenten betrachtet. Die Anteile von Gasphasenkomponenten, Flüssigphasenkomponenten und Feststoffen an der Gesamtmassenbilanz sind für das Versuchsende des jeweiligen Hydrierversuches und bei Vollumsatz des Xylitols in Tabelle A.10 und Tabelle A.9 im Anhang zu finden. Die Ergebnisse der offline im Versuchsverlauf gemessenen pH-Werte der einzelnen Hydrierversuche sind ebenfalls im Anhang dargestellt (vgl. Abschnitt A.8).

### 5.3.1 Variation der Basenmenge

Ebenso wie bei der Hydrogenolyse von Glycerin wird auch bei der Xylitol-Hydrogenolyse für einige Reaktionswege ein basischer Katalysator benötigt. Analog zu den Versuchen der Glycerin-Hydrogenolyse wird eine entsprechende Menge an fester Base zu der Reaktionslösung gegeben, wodurch sich eine Suspension bildet. Der lösliche Basenanteil fungiert dabei als homogener Co-Katalysator. Durch die Säuren, die während der Reaktion entstehen, wird dieser Anteil neutralisiert, sodass sich immer neue Hydroxid-Ionen aus dem "Basendepot" nachlösen müssen. Bei ausreichender Menge an Base ist der pH-Wert der Reaktionslösung über die Versuchsdauer konstant. Bei vollständigem Basenverbrauch können die entsprechenden Reaktionen nicht mehr ablaufen und die Ausbeuten bleiben konstant; der pH-Wert sinkt in den neutralen/sauren Bereich ab (vgl. Abschnitt A.8).

Allgemein entstehen bei der Umsetzung von Xylitol Ethylenglycol, Propylenglycol und Milchsäure als Hauptprodukte. Glycerin wird als Zwischenprodukt gebildet und wie zuvor diskutiert umgesetzt. Ebenso wie bei den durchgeführten Experimenten der Glycerin-Hydrogenolyse, zeigen auch die zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils und der Produkt-Ausbeuten eine Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an fester Base (vgl. Abbildung 5.15). Da der Ablauf der homogen katalysierten Reaktionen nur von der gelösten Basenkonzentration abhängt, ist dieses Verhalten unerwartet. Vielmehr war zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmender Basenmenge steigen. Der Grund hierfür ist, dass sich die Hydroxid-Ionen durch die höhere absolute Oberfläche der Basepartikel schneller nachlösen können, wenn sie mit gebildeten Säuren abreagieren. Dadurch kann einer Stofftransportlimitierung durch den Lösungsvorgang der Base entgegengewirkt werden. Ob bei den Bedingungen der Hydrierversuche jedoch überhaupt eine Stofftransportlimitierung durch die Lösungsgeschwindigkeit der Base bestehen kann, muss im Folgenden abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 6.1.3). Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass viele Produkte über unterschiedliche Intermediate gebildet werden, die im Reaktionssystem mit der bestehenden Analytik nicht nachgewiesen werden konnten (vgl. Abbildung 2.15). Es ist daher zu vermuten, dass eine erhöhte Basenmenge diese Zwischenprodukte kurzweilig stabilisiert und somit eine langsamere Umsetzung bedingt. Ebenso wie im Fall der Glycerin-Hydrogenolyse kann auch hier eine Verifizierung nur durch umfangreiche Studien bezüglich der Mikrokinetik erfolgen.

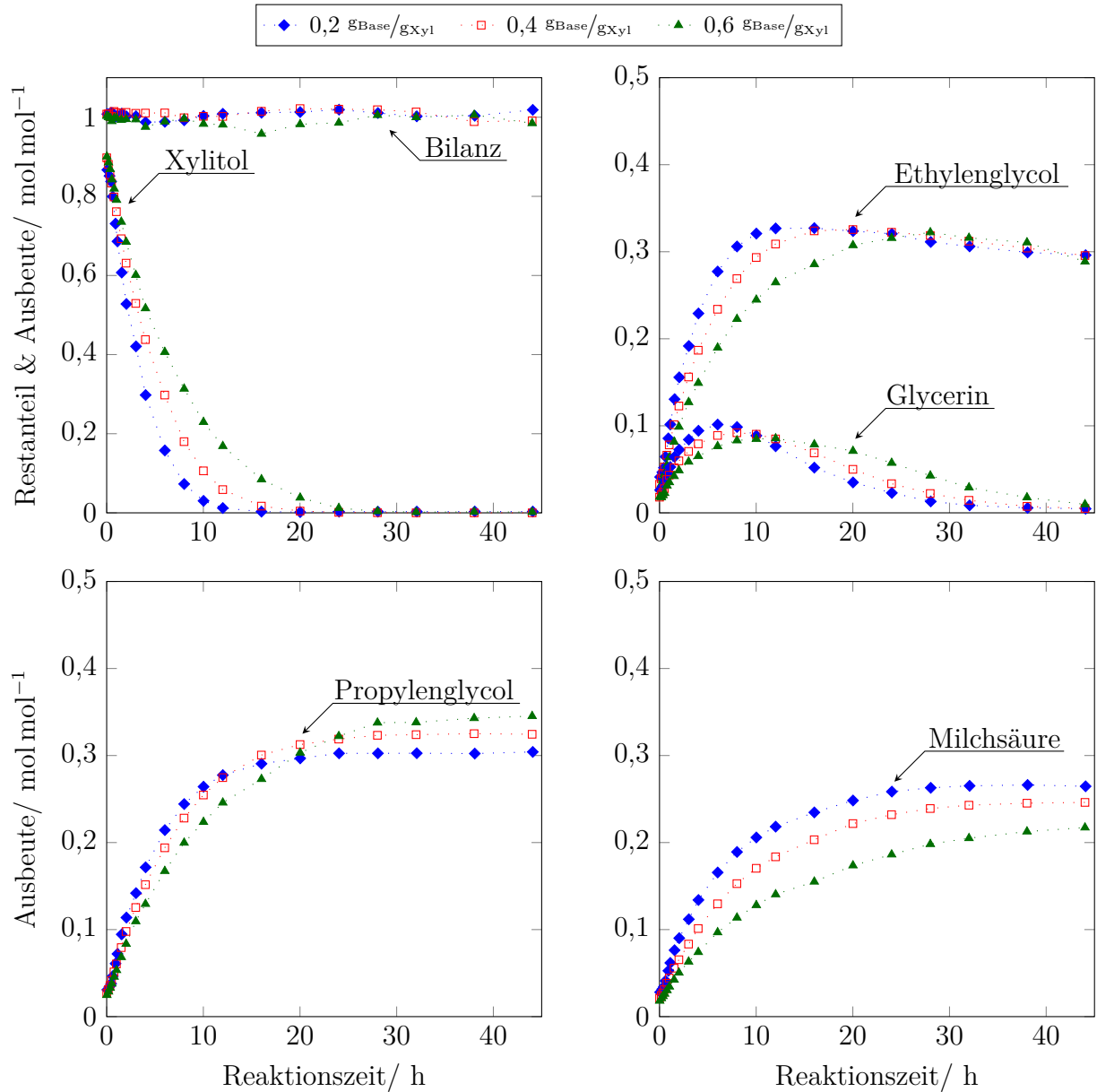


Abbildung 5.15: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der absoluten Basenmenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ).

Bezugnehmend auf die zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils findet eine langsamere Umsetzung des Xylitols bei Erhöhung der Basenmenge statt. Ebenso findet auch eine langsamere Bildung des Ethylenglycols statt, wobei die maximale EG-Ausbeute mit zunehmender Basenmenge sinkt. Daher wird bei einer eingesetzten Basenmenge von  $0,2\text{ gBase/gXyl}$  nach 16 Stunden eine maximale EG-Ausbeute von  $32,7\text{ mol\%}$  erreicht, während bei einer Basenmenge von  $0,6\text{ gBase/gXyl}$  nach 28 Stunden eine maximale EG-Ausbeute von  $32,2\text{ mol\%}$  erzielt wird. Daraus resultiert, dass die Abhängigkeit der Bildungsreaktionen von der Basenmenge geringfügig stärker ist, als die Abhängigkeit der Folgereaktionen von der Menge der eingesetzten Base. Ebenso verhält sich auch die Abhängigkeit der Bildungs- und Folgereaktionen des Glycerins von der eingesetzten

Basenmenge. Daher wird eine maximale Glycerin-Ausbeute von 10,1 mol% bei einer eingesetzten Basenmenge von  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  nach 6 Stunden erreicht, während bei einer Basenmenge von  $0,6 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  erst nach 12 Stunden eine maximale Glycerin-Ausbeute von 8,6 mol% erzielt wird.

Die zeitlichen Ausbeute-Verläufe von Propylenglycol und Milchsäure zeigen keine Folgereaktionen; die maximale Ausbeute dieser Komponenten wird jeweils am Versuchsende erreicht. Für diese Verläufe wird ebenfalls deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Menge der eingesetzten Base abnimmt. Nach 44 Stunden hat die Milchsäure-Ausbeute bei einer Basenmenge von  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  einen Wert von 26,5 mol%. Bei einer Basenmenge von  $0,6 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  besitzt die Milchsäure-Ausbeute dagegen einen Wert von 21,7 mol%. In Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Propylenglycol-Ausbeute ist interessant, dass zwar die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildungsreaktion mit zunehmender Basenmenge abnimmt, die maximale PG-Ausbeute am Versuchsende jedoch von 30,4 mol% auf 34,5 mol% zunimmt. Da die Propylenglycol-Ausbeute, die aus der Umsetzung des Glycerins resultiert, mit steigender Basenmenge zunimmt, könnte dies der Grund für die bei der Xylitol-Hydrogenolyse erzielten PG-Ausbeuten sein.

In Abbildung 5.16 ist der zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten der Xylitol-Hydrogenolyse in Abhängigkeit von der eingesetzten Basenmenge dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Ausbeute der Wertprodukte Ethylen- und Propylenglycol mit abnehmender Basenmenge schneller zunimmt. Im Gegensatz dazu nimmt die maximale Wertprodukt-Ausbeute mit steigender Basenmenge zu. Dementsprechend wird bei einer Basenmenge von  $0,6 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  nach 28 Stunden eine maximale Ausbeute von 66,0 mol% erzielt, während diese bei einer eingesetzten Basenmenge von  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  nach 24 Stunden einen maximalen Wert von 62,3 mol% annimmt. Im Vergleich zu der Wertprodukt-Ausbeute bei der Glycerin-Hydrogenolyse liegen diese maximalen Ausbeuten um ca. 20 mol% höher, was vor allem auf die höhere Ausbeute an Ethylenglycol zurückzuführen ist. Bei Berücksichtigung von Milchsäure als Wertprodukt nimmt die maximale Ausbeute mit zunehmender Basenmenge ab, wobei das Maximum zu späteren Versuchszeitpunkten erzielt wird. Entsprechend wird bei Einsatz von  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  das Ausbeute-Maximum nach 24 Stunden erzielt und beträgt 88,2 mol%, während es bei Einsatz von  $0,6 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$  erst nach 38 Stunden erzielt wird und 86,6 mol% beträgt. Hierbei werden im Vergleich zur Glycerin-Hydrogenolyse um ca. 10 mol% geringere Ausbeuten erreicht, was vermutlich auf den höheren Anteil an Nebenprodukten zurückzuführen ist.

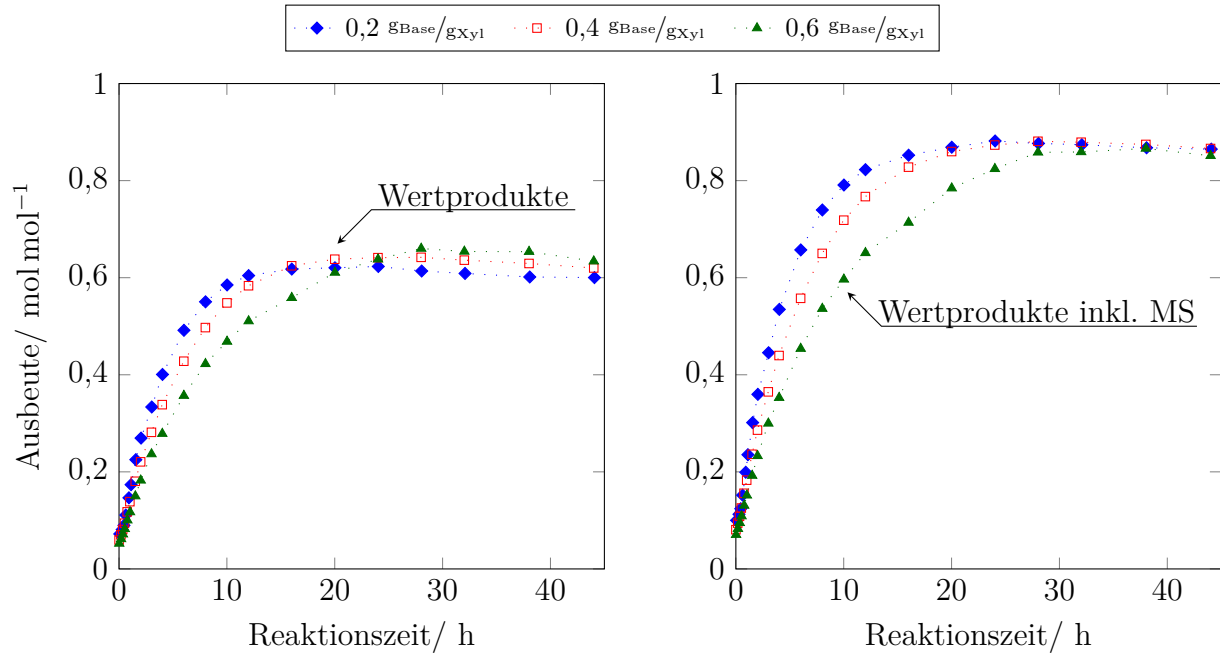


Abbildung 5.16: Abhängigkeit der Wertproduktausbeute von der absoluten Basenmenge (Wertprodukte: EG & PG;  $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ).

### 5.3.2 Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration

Zu Ermittlung der Reaktionskinetik der Xylitol-Hydrogenolyse wurde der Einfluss von Katalysatormenge und Eingangskonzentration auf die zeitlichen Konzentrations- bzw. Ausbeuteverläufe untersucht. Dazu wurden Hydrierversuche bei einer konstanten Betriebstemperatur von  $170\text{ °C}$  und einem Betriebsdruck von 80 bar sowie einer Basenmenge von  $0,2\text{ gBase/gXyl}$  durchgeführt. Die weiteren Betriebsbedingungen der Experimente sind in Tabelle 5.5 zu finden. In Abschnitt 4.4.1 wurde bereits diskutiert, dass bei den Hydrierversuchen, die mit einem Katalysator/Xylitol-Verhältnis von 1:60 ( $0,0167\text{ gKat/gXyl}$ ) und 1:40 ( $0,025\text{ gKat/gXyl}$ ) durchgeführt wurden, Stofftransportlimitierungen vorhanden sind. Nachfolgend werden diese Versuche daher nicht berücksichtigt.

Tabelle 5.5: Betriebsbedingungen Xylitol - Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration.

Konzentration/ Gew.%	Katalysatormenge/ $\text{gKat/gXyl}$					
	0,0167	0,025	0,0333	0,04	0,05	0,0667
5			x		x	
10	(x)	(x)	x	x	x	x
20			x		x	
25			x			
30			x		x	

## Variation der Katalysatormenge

Die Verläufe des Xylitol-Restanteils, der Ausbeuten der Hauptkomponenten und der Summe der aller Produkt-Ausbeuten (Bilanz) sind als Funktion der modifizierten Zeit und in Abhängigkeit von der Katalysatormenge bei konstanter Eingangskonzentration in Abbildung 5.17 dargestellt. Dabei fällt auf, dass die Massenbilanzen der Versuche über die gesamte Versuchsdauer geschlossen sind.

Es ist ersichtlich, dass die zeitlichen Verläufe der Ausbeuten von Propylenglycol und Milchsäure über den Versuchszeitraum konstant ansteigen; Nebenreaktionen finden bei den eingestellten Betriebsbedingungen nicht statt. Der Ausbeute-Verlauf des Ethylenglycols weist ein geringes Maximum auf (ca. 32 mol%). Das Ausbeute-Maximum des Glycerins liegt bei ca.  $11,4 \text{ mol}\% \pm 1,3 \text{ mol}\%$ , wobei die nahezu vollständige Umsetzung des Glycerins bis zum Versuchsende seine Charakteristik als Zwischenprodukt bestätigt. Die geringen Abweichungen in der maximalen Glycerin-Ausbeute sind einerseits auf den unterschiedlichen Anfangsumsatz des Xylitols und andererseits auf die geringen Glycerin-Konzentrationen und die damit verbundenen Ungenauigkeiten in der Analytik zurückzuführen. Allgemein ist das Verhältnis zwischen Katalysatormasse und Reaktionsgeschwindigkeit in einem Bereich zwischen  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  und  $0,067 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  konstant, sodass die unter diesen Bedingungen durchgeführten Experimente für die Bestimmung der intrinsischen Kinetik genutzt werden können.



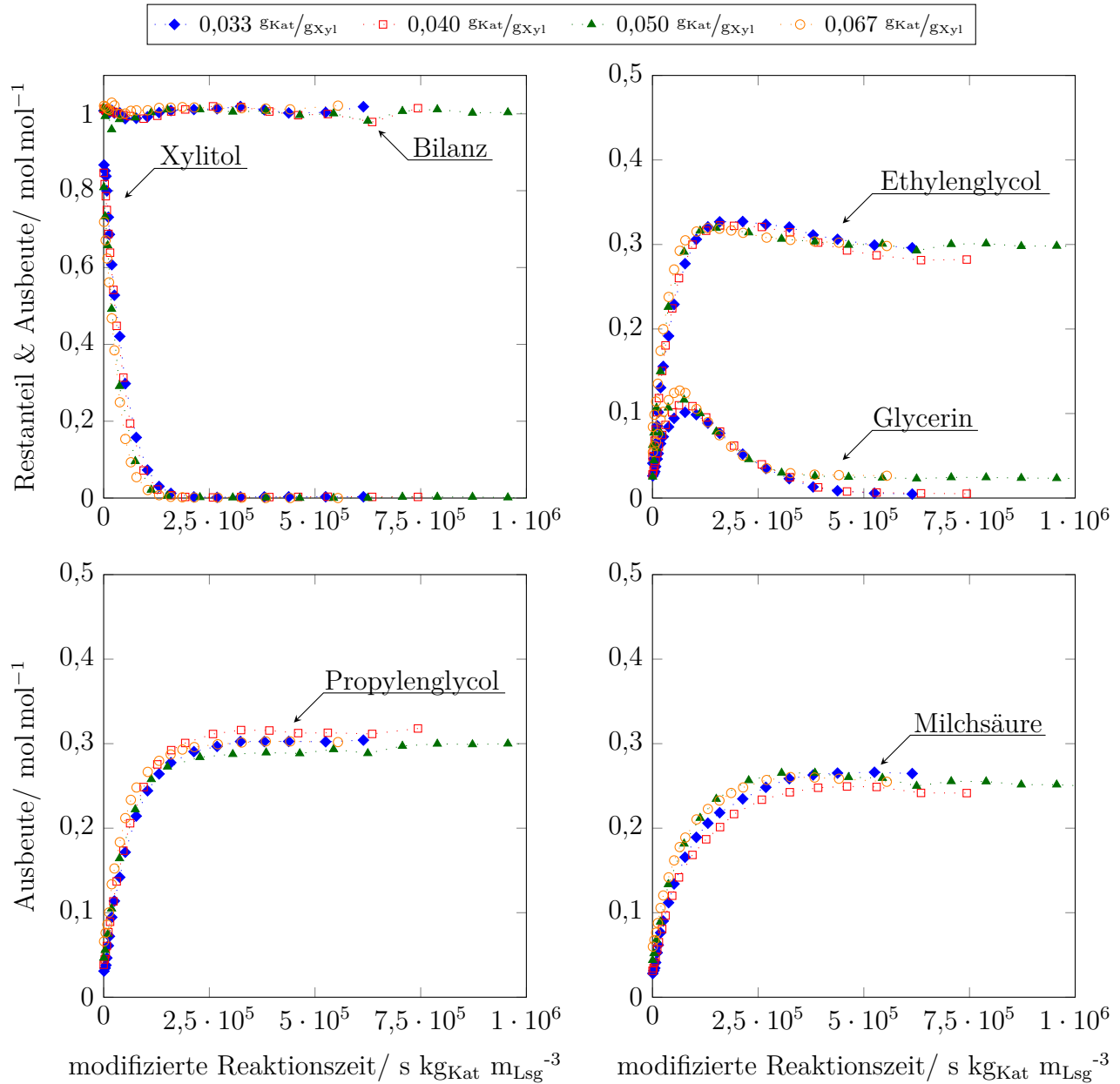


Abbildung 5.17: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der Katalysatormenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

In Abbildung 5.18 sind die Verläufe des Xylitol-Restanteil, der Ausbeuten der Hauptkomponenten und die Summe der Produkt-Ausbeuten (Bilanz) als Funktion der modifizierten Zeit und in Abhängigkeit von der Katalysatormenge bzw. der Eingangskonzentration dargestellt. Hierbei wurde von den vorherigen Versuchen ausgegangen, bei denen eine Variation der Katalysatormenge zwischen  $0,033$  und  $0,050\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  bei konstanter Eingangskonzentration des Xylitols von 10 Gew.% zu keiner signifikanten Änderung der Verläufe des Xylitol-Restanteils und der Produkt-Ausbeuten führt. Dasselbe Verhalten ist auch zu beobachten, wenn die Katalysatormenge bei einer Eingangskonzentration von 5 Gew.% variiert wird. Im Gegensatz dazu liegt

bei Einsatz von 20 und 30 Gew.%igen Xylitol-Lösungen eine Erhöhung der Geschwindigkeiten der Xylitol-Umsetzung und der Milchsäure-Bildung vor, während sowohl die Bildungs- als auch die Folgereaktionen des Glycerins mit zunehmender Katalysatormenge langsamer werden. Die Bildungsreaktionen des Ethylen- und des Propylenglycols zeigen zu Beginn keine Abweichungen bei variabler Katalysatormenge. Erst im Bereich der Folgereaktionen in Bezug auf EG bzw. im Bereich des Ausbeute-Maximums im Bezug auf PG sind die Ausbeuten der Komponenten bei Einsatz von  $0,050 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  geringer. Diese Verläufe lassen vermuten, dass das Reaktionsgeschehen nicht nur durch die eingesetzte Katalysatormenge sondern auch durch andere Faktoren beeinflusst wird. Hierzu zählt beispielsweise die gelöste Konzentration der festen Base, die sich aus dem Gleichgewicht zwischen Lösungsgeschwindigkeit und der Reaktionsgeschwindigkeit mit gebildeten Säuren ergibt. Genauere Aussagen zu diesen Aspekten sind jedoch nur möglich, wenn die gelöste Konzentration der festen Base zu jedem Zeitpunkt des Versuchsablaufes bei den Bedingungen der Hydrierversuche bekannt ist (z.B. durch online-Messung des pH-Wertes). Es fällt weiterhin auf, dass die Massenbilanzen der Versuche mit gleicher Xylitol-Konzentration aber unterschiedlichem Katalysator/Edukt-Verhältnis annähernd identisch sind. Weiterhin zeigt sich, dass die Massenbilanzen bei zunehmender Edukt-Konzentration geringer werden. Während die Bilanz bei Einsatz einer 20 Gew.%igen Xylitol-Lösung minimal 96,2 % beträgt, besitzt die Bilanz bei Verwendung einer 30 Gew.%igen Lösung einem minimalen Wert von 94,2 %. Auch unter Berücksichtigung der Carbonat-Ausbeute ist die Massenbilanz des Versuches mit 30 Gew.%iger Xylitol-Lösung nicht geschlossen, was auf die Bildung nicht identifizierter Nebenprodukte hinweist. Die positiven Abweichungen der Massenbilanz bei Einsatz einer 5 Gew.%igen Xylitol-Lösung sind auf Messungenauigkeiten der verwendeten Analysegeräte zurückzuführen.

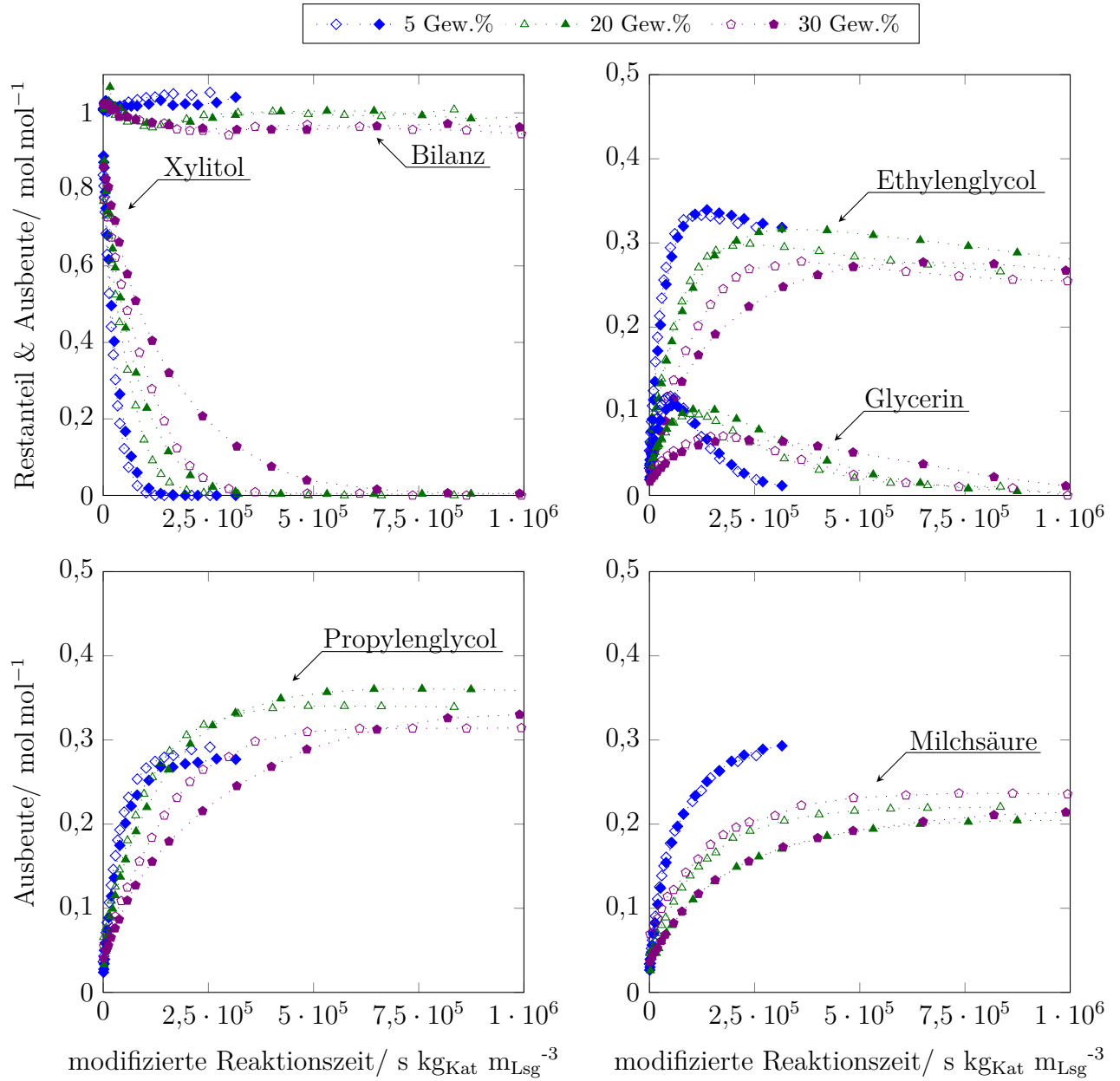


Abbildung 5.18: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der Eingangskonzentration und niedrigem ( $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ , gefüllte Symbole) bzw. hohem ( $0,050 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ , ungefüllte Symbole) Katalysatoranteil ( $T=170 \text{ °C}$ ,  $p=80 \text{ bar}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

## Variation der Eingangskonzentration

Die zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils, der Produkt-Ausbeuten und der Summe aller Produkt-Ausbeuten (Bilanz) sind bei konstanter Katalysatormenge für verschiedene Eingangskonzentrationen des Xylitols als Funktion der modifizierten Zeit in Abbildung 5.19 aufgetragen. Es fällt auf, dass die Massenbilanzen der Hydrierversuche mit einer Xylitol-Konzentration von bis zu 25 Gew.% über die gesamte Versuchsdauer geschlossen sind. Dagegen besitzt die Bilanz bei Verwendung einer 30 Gew.%igen Lösung einen minimalen Wert von 94,9 %. Auch unter Berücksichtigung der Carbonat-Ausbeute ist die Massenbilanz des Versuches mit 30 Gew.%iger Xylitol-Lösung nicht geschlossen, was auf die Bildung nicht identifizierter Nebenprodukte hinweist. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung des Xylitols mit steigender Konzentration kleiner wird. Dabei muss beachtet werden, dass bei der Verwendung höherer Xylitol-Konzentrationen ebenfalls höhere Mengen an fester Base eingesetzt werden. Bezugnehmend auf Abbildung 5.15 kann die Erhöhung der Menge an fester Base in einer entsprechenden Verlangsamung der Xylitol-Umsetzung resultieren. Wird für die Xylitol-Umsetzung ein Potenzansatz angenommen, deutet dies auf eine Reaktionsordnung in Bezug auf Xylitol hin, die kleiner als 1 ist ( $n_{\text{Xyl}} < 1$ ). Ebenso nimmt auch die Bildungsgeschwindigkeit des Ethylenglycols mit steigender Xylitol-Konzentration ab. Bei Verwendung eines Potenzansatzes für die Bildung von EG ist ebenfalls eine Reaktionsordnung anzunehmen, die kleiner als 1 ist ( $n_{\text{EG}} < 1$ ). Weiterhin bildet sich ein Maximum der EG-Ausbeute aus, dass bei Verwendung einer 30 Gew.%igen Xylitol-Lösung bei 27,7 mol% liegt und bei Einsatz einer 5 Gew.% Lösung einen Wert von 33,9 mol% besitzt. Daraus resultiert, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Bildungsreaktion des EGs stärker ist, als die Konzentrationsabhängigkeit der Folgereaktionen. Bei den zeitlichen Ausbeute-Verläufen des Glycerins treten Maxima auf, die aus den stattfindenden Bildungs- und Folgereaktionen resultieren. Es ist zu erkennen, dass diese Maxima mit zunehmender Xylitol-Konzentration zu späteren Zeitpunkten im Versuchsverlauf auftreten und geringer sind. Daher wird bei Hydrogenolyse einer 5 Gew.%igen Xylitol-Lösung ein Glycerin-Ausbeute-Maximum von 10,7 mol% erreicht, während dieses bei Verwendung einer 30 Gew.%igen Xylitol-Lösung nur 6,6 mol% beträgt und ca. nach der 4,5-fachen Reaktionszeit erreicht wird. Daraus resultiert, dass bei Annahme von Potenzansätzen die Reaktionsordnungen für Bildungs- und Folgereaktionen jeweils kleiner als 1 sind. Zudem muss der Konzentrationseinfluss auf die Folgereaktionen stärker sein, als der Einfluss auf die Bildungsreaktion.

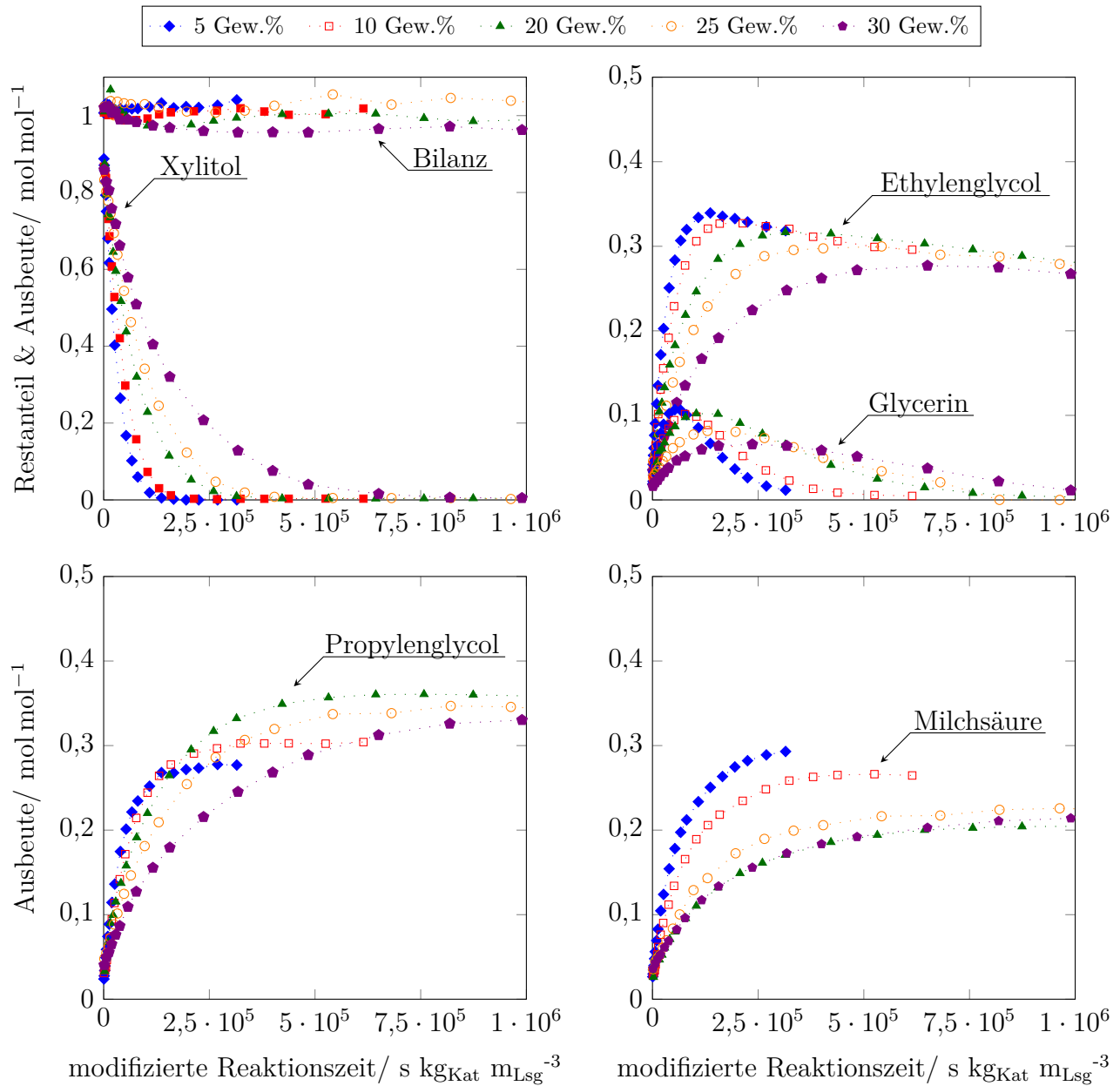


Abbildung 5.19: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).

In Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Propylenglycol-Ausbeute findet eine deutliche Verlangsamung der Bildungsreaktion mit zunehmender Xylitol-Konzentration statt. Besonders bei dem Hydrierversuch mit einer 30 Gew.%igen Xylitol-Lösung ist jedoch eine unverhältnismäßig starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den anderen Hydrierversuchen zu erkennen. Weiterhin zeigt sich, dass die maximale PG-Ausbeute, von 27,8 mol% bei Einsatz einer 5 Gew.%igen Xylitol-Lösung bis 37,6 mol% bei Verwendung einer Lösung 20 Gew.% Xylitol, ansteigt. Bei weiterer Erhöhung sinkt die maximale PG-Ausbeute und erreicht bei einer 30 Gew.% Xylitol-Lösung einen Wert von 33,4 mol%. Es ist möglich, dass diese Verläufe aus

dem Zusammenspiel der Bildungsreaktionen des Propylenglycols ausgehend von Glycerin und Xylitol resultieren. Eine Umsetzung des PGs wird bei den eingestellten Hydrierbedingungen nicht beobachtet. Bei den zeitlichen Ausbeute-Verläufen der Milchsäure nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Milchsäure-Bildung mit zunehmender Xylitol-Konzentration zunächst ab. Bei Konzentrationen der Xylitol-Lösung, die höher als 20 Gew% sind, ist jedoch kein eindeutiger Trend mehr vorhanden. Die maximale MS-Ausbeute beträgt bei Einsatz einer 5 Gew.%igen Xylitol-Lösung 29,3 mol%, während sie bei Verwendung einer 30 Gew.%igen Xylitol-Lösung ca. nach der 5-fachen Zeit erreicht wird und 22,0 mol% beträgt.

Abbildung 5.20 zeigt den zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten der Xylitol-Hydrogenolyse in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration. Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Ausbeuten an Ethylen- und Propylenglycol erfolgt zunächst eine Zunahme der maximalen Ausbeute mit zunehmender Eingangskonzentration, welche anschließend wieder abnimmt. Unter Berücksichtigung der Milchsäure-Ausbeute zeigt sich dagegen eine Abnahme der Wertprodukt-Ausbeute bei zunehmender Eingangskonzentration des Xylitols. Zudem verschiebt sich das Ausbeute-Maximum bei Zunahme der Xylitol-Konzentration zu späteren Zeitpunkten (modifizierte Reaktionszeit). Dies zeigt sich beispielsweise darin, dass die maximale Ausbeute (EG & PG) bei einer Xylitol-Konzentration von 5 Gew.% bereits nach  $1,4 \cdot 10^5 \text{ s kg}_{\text{Kat}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$  erreicht ist und einen Wert von 60,7 mol% besitzt, bei einer Xylitol-Konzentration von 20 Gew.% nach  $5,3 \cdot 10^5 \text{ s kg}_{\text{Kat}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$  erreicht ist und einen Wert von 66,6 mol% besitzt während dieses Maximum bei einer Xylitol-Konzentration von 30 Gew.% erst nach  $8,2 \cdot 10^5 \text{ s kg}_{\text{Kat}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$  erzielt wird und 60,1 mol% beträgt. Eine Abnahme der Wertproduktausbeute nach diesem Zeitpunkt ist durch die Folgereaktion des Ethylenglycols begründet. Im Vergleich zu den maximalen Ausbeuten bei der Glycerin-Hydrogenolyse werden hierbei deutlich höhere Wertprodukt-Ausbeuten erzielt (Steigerung bis zu 30 mol%). Wird zusätzlich auch Milchsäure als Wertprodukt gewertet, wird die maximale Ausbeute bei einer Eingangskonzentration von 5 Gew.% nach  $2,7 \cdot 10^5 \text{ s kg}_{\text{Kat}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$  erreicht und beträgt 89,0 mol%, während sie bei einer Konzentration von 30 Gew.% nach  $8,2 \cdot 10^5 \text{ s kg}_{\text{Kat}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$  81,2 mol% beträgt. Im Vergleich zu den maximalen Ausbeuten bei der Glycerin-Hydrogenolyse liegen diese Werte jedoch um bis zu 17 mol% niedriger.

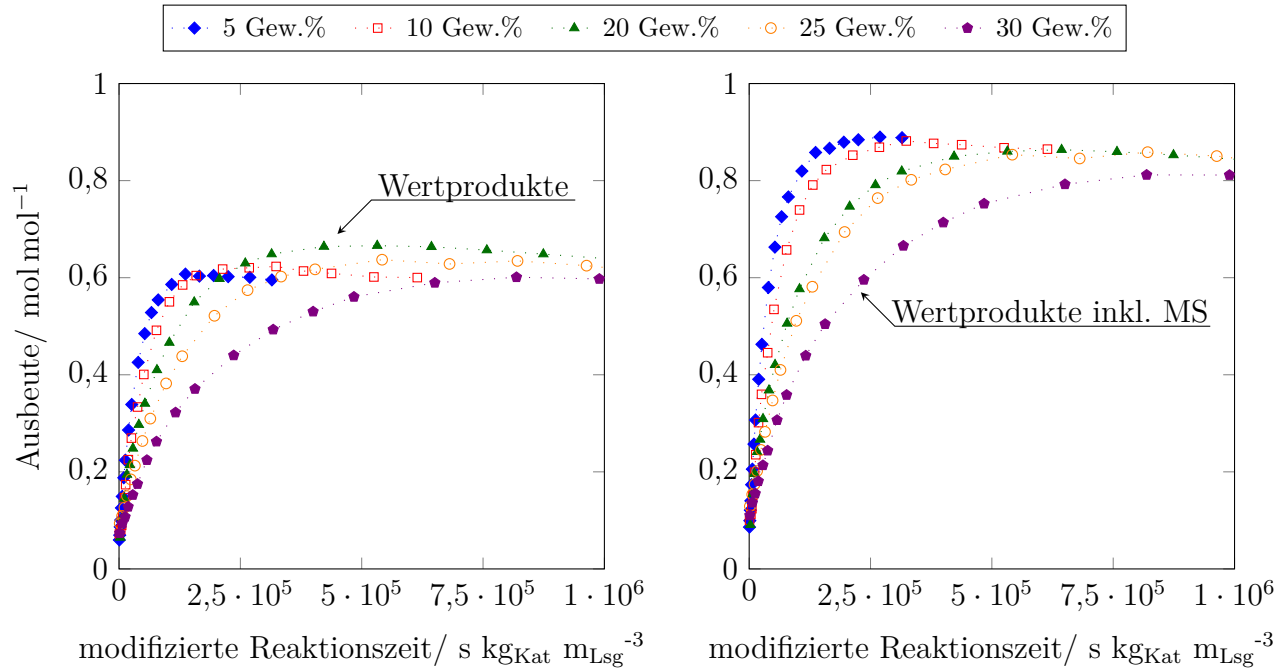


Abbildung 5.20: Abhängigkeit der Wertproduktausbeute von der Eingangskonzentration (Wertprodukte: EG & PG;  $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

### 5.3.3 Druck- und Temperaturabhängigkeit

Zur Ermittlung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse wurden Hydrierversuche bei konstanter Xylitol-Eingangskonzentration (10 Gew.%) und konstanter Katalysatormenge ( $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) durchgeführt. Die weiteren Betriebsbedingungen der durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Zusätzlich wurde auch für die 30 Gew.%ige Xylitol-Lösung eine Druckvariation im Bereich zwischen 60 und 100 bar durchgeführt. Der Hydrierversuch, der bei einem Wasserstoffdruck von 20 bar durchgeführt wurde, zeigt eine stark verlangsamte Umsetzung des Xylitols. Der Grund hierfür können die Polymer sein, die besonders bei geringen Drücken gebildet werden (vgl. Abschnitt 4.3.5). Nachfolgend wird dieser Hydrierversuch daher nicht berücksichtigt.

Tabelle 5.6: Betriebsbedingungen Xylitol - Variation von Druck und Temperatur.

Druck/ bar	Temperatur/ °C			
	170	180	190	200
20	(x)			
40	x		x	
60	x		x	
80	x	x	x	x
100	x		x	

## Druckabhängigkeit

In Abbildung 5.21 sind die zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils, der Ausbeuten der Hauptprodukte und der Summe der Produkt-Ausbeuten (Bilanz) als Funktion des Druckes bei konstanter Betriebstemperatur (170 °C) dargestellt. Die Massenbilanzen der Hydrierversuche sind dabei über die gesamte Versuchsdauer geschlossen. Daraus wird weiterhin deutlich, dass der Druck nur einen sehr geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Xylitol-Umsetzung hat. Die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase nimmt bei konstanter Temperatur linear mit dem Druck zu. Da der Druckeinfluss auf den Xylitol-Restanteil sehr gering ist, ist bei Verwendung eines Potenzansatzes eine Reaktionsordnung in Bezug auf den Wasserstoff wahrscheinlich, die deutlich kleiner als 1 ist ( $m_{\text{H}_2} < 1$ ). Bei Betrachtung der zeitlichen Verläufe der Ausbeuten von Ethylenglycol, Propylenglycol und Milchsäure ist kein Einfluss des Druckes erkennbar. Die sehr geringe Abnahme der Ethylenglycol-Ausbeute deutet auf eine Folgereaktion hin. Im Gegensatz zu den anderen Komponenten ist der zeitliche Verlauf der Glycerin-Ausbeute druckabhängig. Während bei einem Druck von 40 bar eine maximale Glycerin-Ausbeute von 6,7 mol% erzielt wird, beträgt die maximale Glycerin-Ausbeute bei 100 bar 11,3 mol%. Der Druckeinfluss auf die Bildungs- und Folgereaktionen des Glycerins ist jedoch konstant (keine zeitliche Verschiebung des Ausbeute-Maximums).



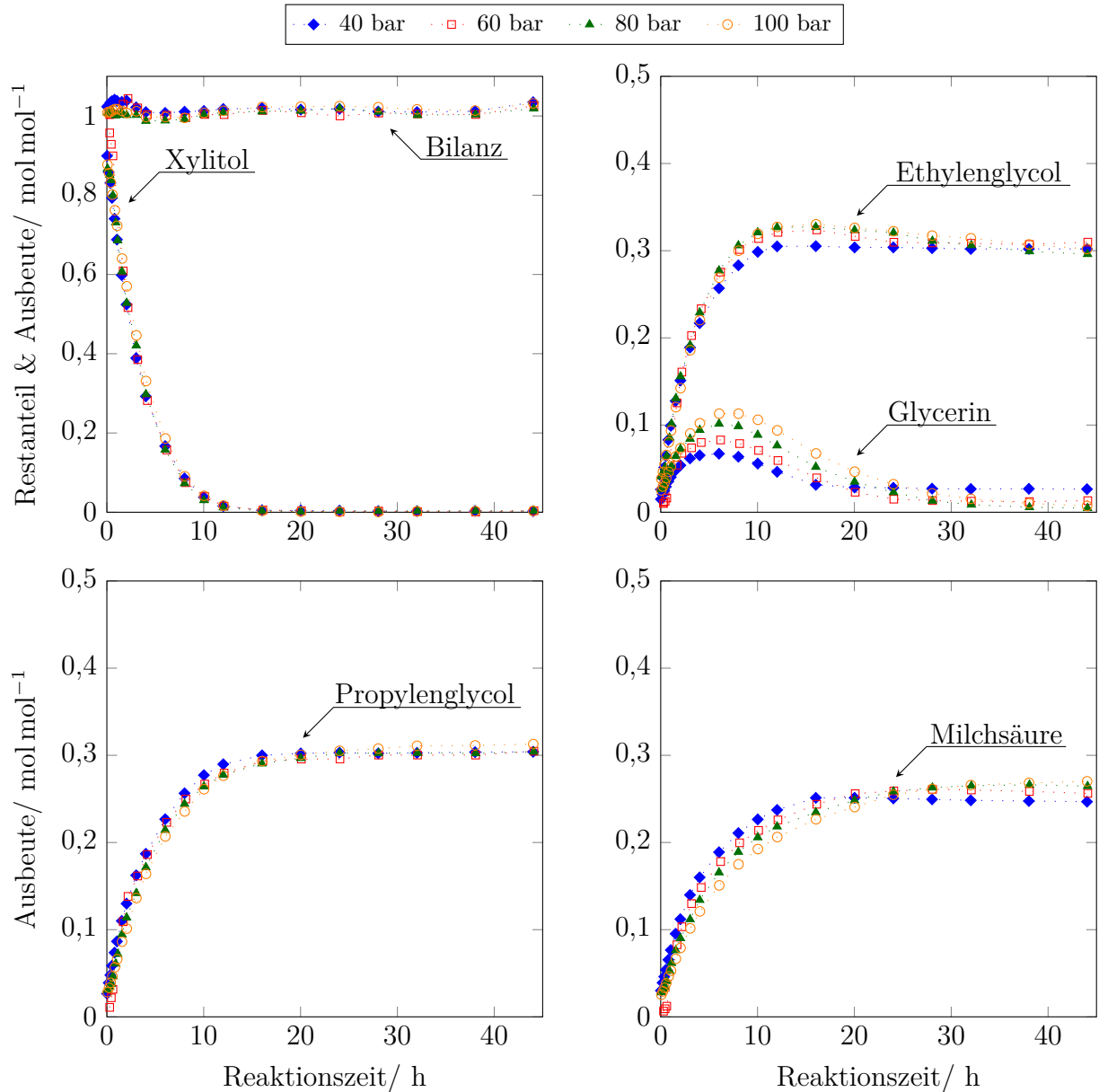


Abbildung 5.21: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Abbildung 5.22 zeigt den zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten der Xylitol-Hydrogenolyse in Abhängigkeit vom Betriebsdruck. Da für die betrachteten Hauptprodukte der Xylitol-Hydrogenolyse nur ein minimaler Druckeinfluss besteht, ist ebenso die Summe der Wertprodukt-Ausbeuten nahezu druckunabhängig. Die maximale Ausbeute beträgt bei Betrachtung von EG und PG als Wertprodukte 62,8 mol% bei einem Druck von 100 bar und wird nach 24 Stunden erreicht. Im Gegensatz dazu beträgt die maximale Wertproduktausbeute bei einem Druck von 40 bar 60,6 mol% und wird ebenfalls nach 24 Stunden erzielt. Durch die Folgereaktionen des Ethylenglycols ist anschließend eine Abnahme der Wertproduktausbeute vorhanden. Wird zusätzlich auch Milchsäure als Wertprodukt gewertet, wird die maximale Ausbeute bei einem

Druck von 100 bar nach 32 Stunden erreicht und beträgt 89,1 mol%, während sie bei einem Druck von 40 bar nach 24 Stunden 85,7 mol% beträgt. Ein Vergleich mit den maximalen Ausbeuten der Glycerin-Hydrogenolyse zeigt, dass bei der Xylitol-Hydrogenolyse um ca. 20 mol% höhere Wertprodukt-Ausbeuten erreicht werden. Wird zusätzlich Milchsäure als Wertprodukt berücksichtigt, sind die maximalen Ausbeuten bei der Xylitol-Hydrogenolyse jedoch um ca. 9 mol% niedriger.

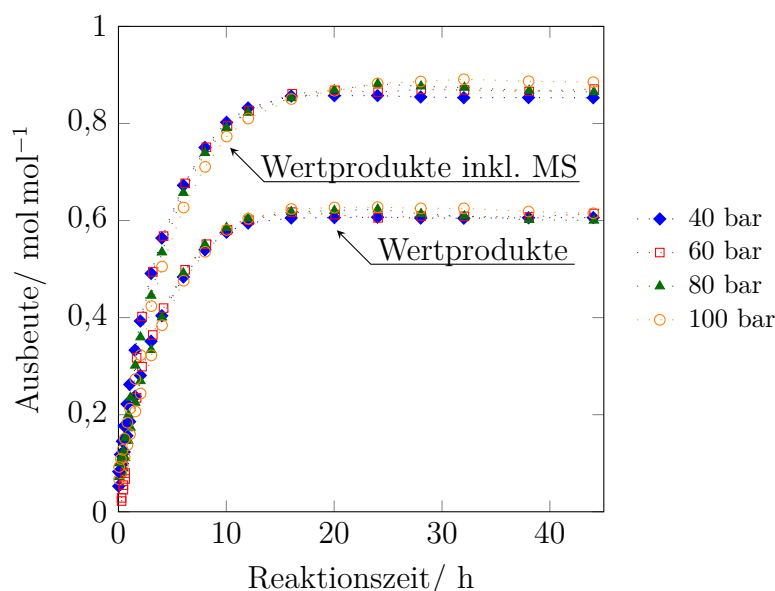


Abbildung 5.22: Druckabhängigkeit der Wertproduktausbeute (Wertprodukte: EG & PG;  $T=170\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Weiterhin wurden auch Hydrierversuche durchgeführt bei denen der Betriebsdruck im Bereich zwischen 40 und 60 bar variiert wurde, während die Betriebstemperatur  $190\text{ °C}$  betrug. Die zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils, der Produkt-Ausbeuten und der Summe der Produkt-Ausbeuten (Bilanz) dieser Versuche sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Ebenso wie bei der Druckvariation bei einer Betriebstemperatur von  $170\text{ °C}$  ist die Massenbilanz auch bei diesen Versuchen über die gesamte Versuchsdauer geschlossen. Es fällt weiterhin auf, dass eine Stagnation der Reaktionen (nach 20 Stunden bei 100 bar, nach 12 Stunden bei 80 bar, nach 10 Stunden bei 60 bar und nach 8 Stunden bei 40 bar) eintritt, die durch den vollständigen Verbrauch der festen Base bedingt ist (vgl. Abschnitt A.8 im Anhang). Eine Erhöhung der absoluten Basenmenge war nicht möglich, da das Reaktionsgeschehen durch die absolute Basenmenge beeinflusst wird (vgl. Abbildung 5.15). Eine Verwendung zusammen mit den bei  $170\text{ °C}$  durchgeführten Hydrierversuchen für die Bestimmung der Reaktionskinetik wäre somit nur aufwendig möglich. Im Gegensatz zu den Hydrierversuchen, die bei  $170\text{ °C}$  durchgeführt wurden, zeigen die Reaktionsgeschwindigkeiten bei  $190\text{ °C}$  eine deutliche Druckabhängigkeit. Der vollständige Verbrauch der festen Base zeigt jedoch auch, dass der Anteil an Nebenkomponenten (v.a. Säuren

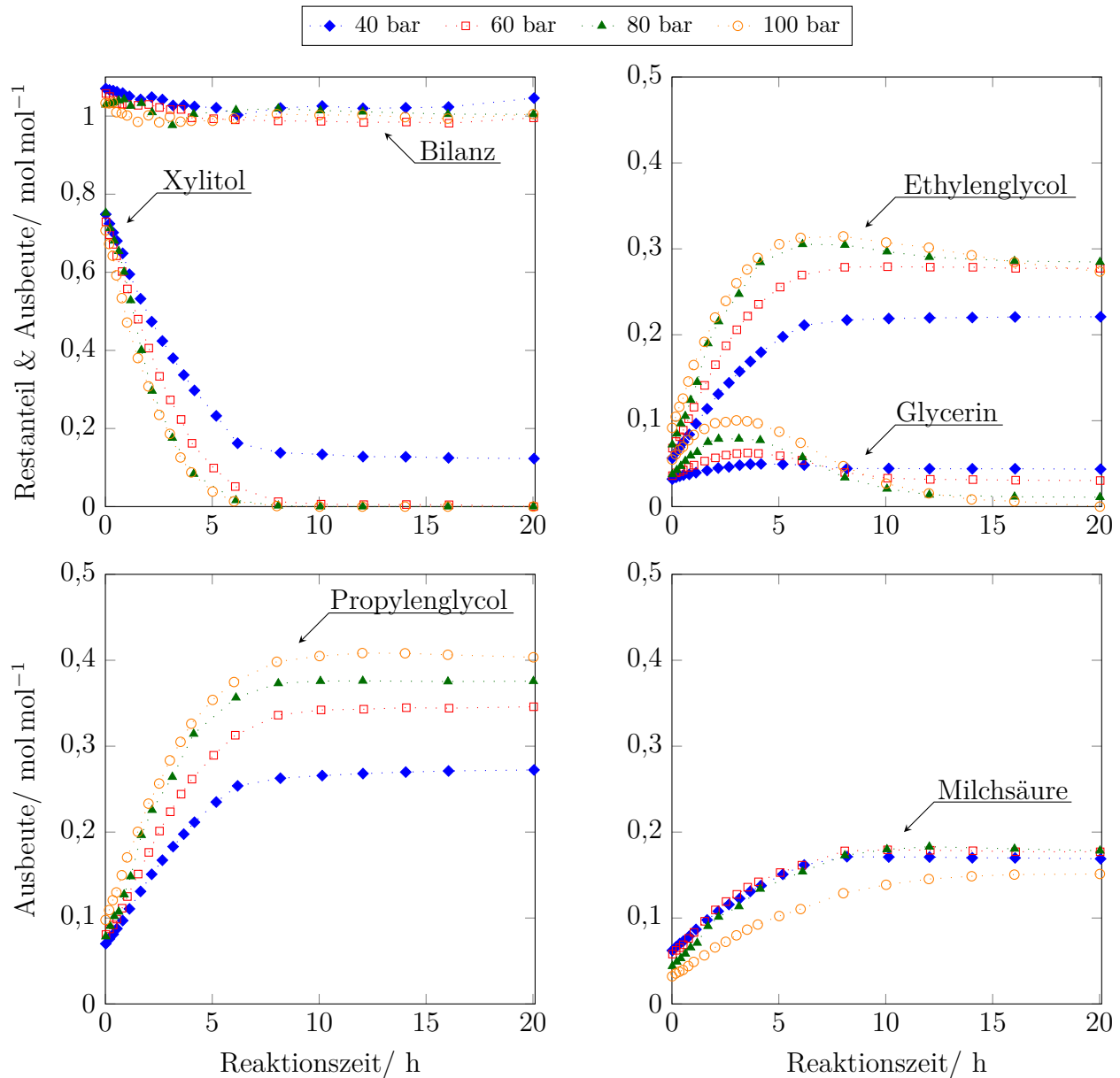


Abbildung 5.23: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=190\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

und Carbonat) im Vergleich zu den bei  $170\text{ °C}$  durchgeführten Experimenten deutlich erhöht ist und mit sinkendem Druck zunimmt. Zudem nimmt die maximale Löslichkeit der festen Base bei steigender Temperatur ab. Es stellt sich eine gelöste Gleichgewichtskonzentration der Base, bedingt durch die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges und den Verbrauch durch im Reaktionsverlauf gebildete Produkte ein. Ist die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges geringer, als die Verbrauchsgeschwindigkeit durch die gebildeten Produkte, sinkt die Basenkonzentration in der Reaktionslösung, wodurch die basenkatalysierten Schritte limitiert werden. Eine Verlangsamung der Reaktionen mit abnehmendem Druck wäre somit plausibel. Belegt werden könnte dieser Aspekt durch die Abschätzung der Lösungsgeschwindigkeit und den Vergleich mit den

Bildungsgeschwindigkeiten der Säuren bzw. die online-Messung des pH-Wertes während des Versuchsverlaufes.

In Abbildung 5.24 sind die zeitlichen Verläufe der Wertprodukt-Ausbeuten der Xylitol-Hydrogenolyse in Abhängigkeit vom Betriebsdruck bei einer Betriebstemperatur von 190 °C dargestellt. Bei Betrachtung von EG und PG als Wertprodukte ist die Ausbeute bei einem Betriebsdruck von 100 bar maximal und beträgt nach 8 Stunden 71,3 mol%. Wird zusätzlich auch Milchsäure als Wertprodukt gewertet, wird die maximale Ausbeute bei einem Druck von 100 bar nach 12 Stunden erreicht und beträgt 85,5 mol%. Eine Erhöhung der Betriebstemperatur von 170 °C auf 190 °C führt somit zu einer signifikante Zunahme der Wertprodukt-Ausbeute von 8,5 mol% bei 100 bar. Unter Berücksichtigung der Milchsäure-Ausbeute nimmt die maximale Ausbeute um 3,6 mol% bei Erhöhung der Temperatur von 170 °C auf 190 °C zu.

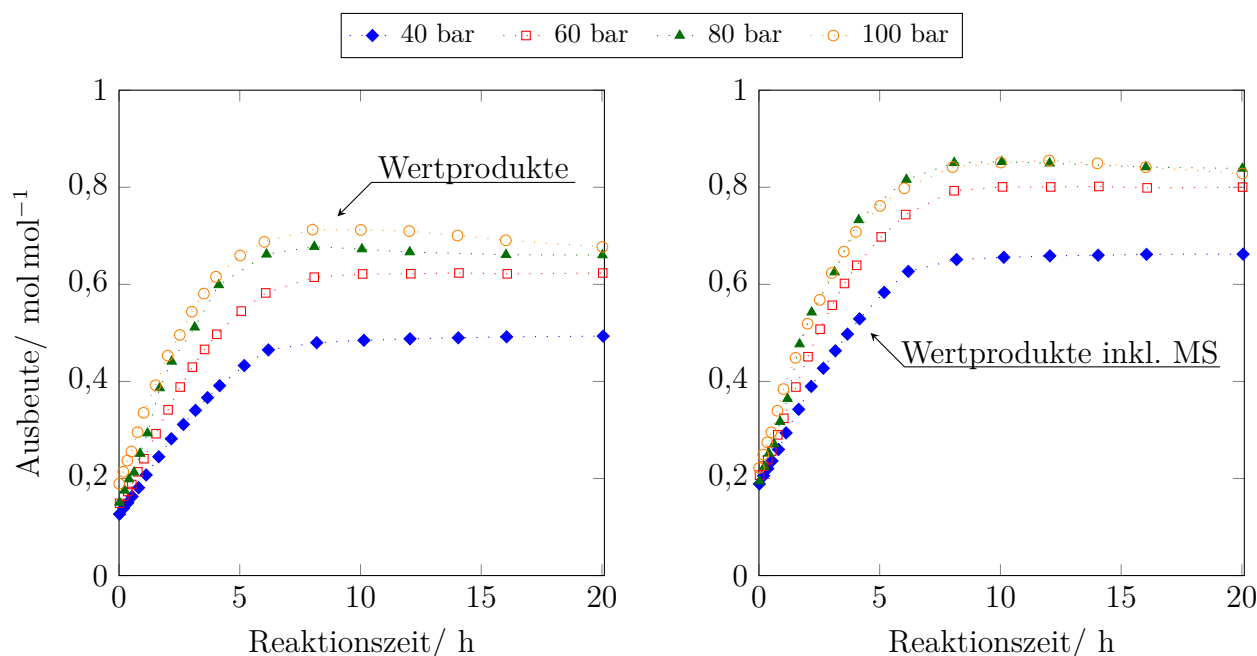


Abbildung 5.24: Druckabhängigkeit der Wertproduktausbeute (Wertprodukte: EG & PG;  $T=190$  °C, 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Die zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils, der Ausbeuten der Hauptprodukte und der Summer aller Produkt-Ausbeuten (Bilanz) als Funktion des Druckes bei konstanter Betriebstemperatur von 170 °C und unter Verwendung einer 30 Gew.%igen Xylitol-Lösung sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Der Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ähnelt hierbei dem Einfluss des Druckes, der bei einer Betriebstemperatur von 190 °C unter Verwendung einer 10 Gew.%igen Xylitol-Lösung vorliegt (vgl. Abbildung 5.23), ist jedoch schwächer ausgeprägt. Nur der Einfluss des Druckes auf die Bildungsgeschwindigkeit der Milchsäure folgt keiner erkennbaren Tendenz. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Massenbilanz des Versuches bei 60 bar, im

Gegensatz zu den bei 80 bar und 100 bar durchgeführten Hydrierversuchen, nicht geschlossen ist. Eine Zunahme der Bildung nicht identifizierter Nebenprodukte bei geringen Drücken ist daher wahrscheinlich.

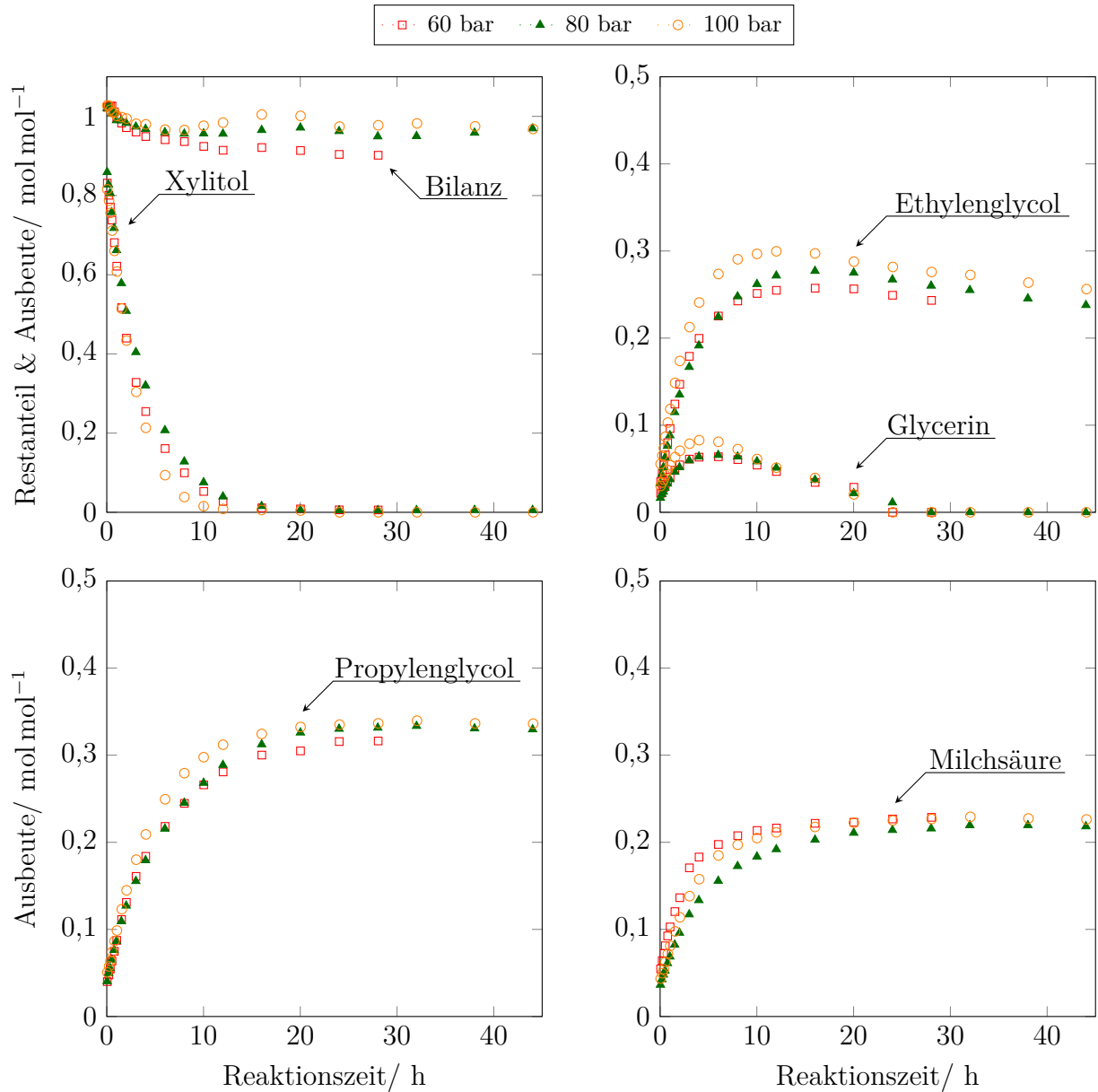


Abbildung 5.25: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 30 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Die Abbildung 5.26 zeigt die zeitlichen Verläufe der Wertprodukt-Ausbeuten der Xylitol-Hydrogenolyse in Abhängigkeit vom Betriebsdruck bei einer Eingangskonzentration von 30 Gew.% und einer Betriebstemperatur von  $170\text{ °C}$ . Bei Betrachtung von EG und PG als Wertprodukte ist die Ausbeute bei einem Betriebsdruck von 100 bar maximal und beträgt nach 16 Stunden 62,2 mol%. Wird zusätzlich auch Milchsäure als Wertprodukt gewertet, wird die maximale Ausbeute bei einem Druck von 100 bar nach 20 Stunden erreicht und beträgt 84,3 mol%.

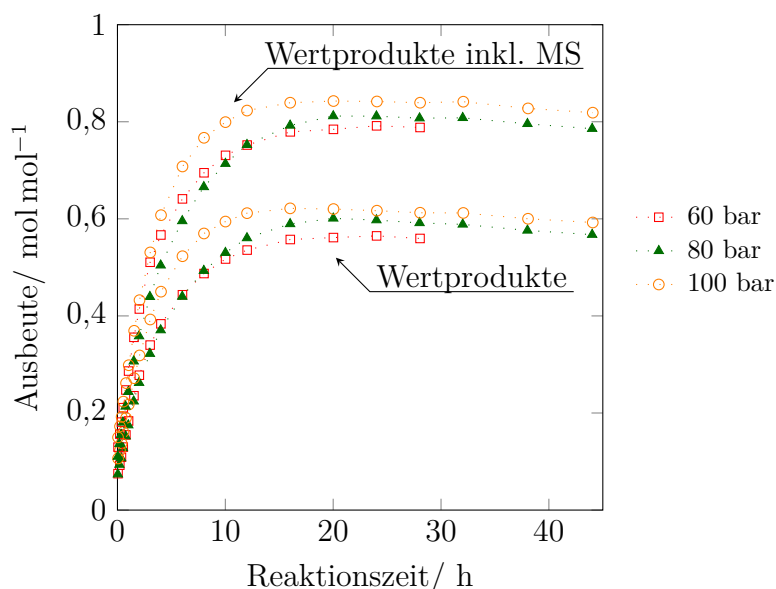


Abbildung 5.26: Druckabhängigkeit der Wertproduktausbeute (Wertprodukte: EG & PG;  $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 30 Gew.% Xylitol,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

## Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der zeitlichen Verläufe des Xylitol-Restanteils, der Produkt-Ausbeuten und der Summe der Produkt-Ausbeuten (Bilanz) ist bei einem konstanten Betriebsdruck von 80 bar in Abbildung 5.27 dargestellt. Dabei sind die Massenbilanzen der einzelnen Hydrierversuche über die gesamte Versuchsdauer geschlossen. Es ist weiterhin ersichtlich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine schnellere Abnahme des Xylitol-Restanteils bedingt. Die Grundlage hierfür bildet der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Gleichung 2.6). Es fällt auf, dass während des Anfahrvorganges bereits Xylitol umgesetzt wird (bis zu 35 mol% bei  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dies muss bei den kinetischen Untersuchungen der Xylitol-Hydrogenolyse berücksichtigt werden.

Aussagen über die Tendenzen der zeitlichen Verläufe der Produkt-Ausbeuten zu treffen ist in diesem Fall schwierig, da bei einigen Versuchen (d.h. bei einer Betriebstemperatur von  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  und von  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ein Abfallen des pH-Wertes in den neutralen Bereich zu beobachten war (vgl. Abbildung A.16 im Anhang). Dies wird durch eine Stagnation der Reaktionen nach 10 ( $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bzw. 6 Stunden ( $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) deutlich. Eine Wiederholung dieser Versuche mit einer erhöhten Basenmenge wurde jedoch nicht durchgeführt. Der Grund hierfür ist, dass die chemischen Reaktionen wie in Abbildung 5.15 gezeigt von der Menge der eingesetzten Base abhängen. Bei einer Erhöhung der Basenmenge einzelner Versuche wäre keine eindeutige Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen möglich gewesen. Eine Verwendung dieser Daten zur Bestimmung der Reaktionskinetik wäre entsprechend aufwendig gewesen. Da zudem bei allen durchgeführten Hydrierversuchen eine vollständige Umsetzung des Xylitols erzielt wurde, ist

eine weitere Variation der Basenmenge nicht zwingend erforderlich.

In Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Ethylenglycol-Ausbeute ist eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Bildungsreaktion mit der Temperatur ersichtlich. Die maximale Ethylenglycol-Ausbeute nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab. Während das Ausbeute-Maximum bei einer Betriebstemperatur von 170 °C nach 16 Stunden erreicht ist und 32,7 mol% beträgt, ist die maximale EG-Ausbeute bei 200 °C bereits nach 5 Stunden erreicht und beträgt 28,6 mol%. Dies lässt auf einen höheren Temperatureinfluss auf die Folgereaktionen als auf die Bildungsreaktion des Ethylenglycols schließen. Auch die Geschwindigkeit der Propylenglycol-Bildung nimmt mit der Temperatur zu. Unter Berücksichtigung des Anfangsumsatzes zeigt sich, dass die maximale Propylenglycol-Ausbeute mit steigender Temperatur abnimmt. Während die Differenz zur Ausbeute am Versuchsbeginn bei einer Betriebstemperatur von 200 °C nach 6 Stunden erreicht ist und 23,4 mol% beträgt, ist dieser Ausbeutewert bei 170 °C erst am Versuchsende (nach 44 Stunden) erreicht und beträgt 27,3 mol%. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildungsreaktion von Milchsäure nimmt ebenso mit der Temperatur zu. Im Gegensatz dazu nimmt die maximale Milchsäure-Ausbeute mit der Temperatur ab. Während der Maximalwert der Milchsäure-Ausbeute bei einer Betriebstemperatur von 170 °C nach 38 Stunden erreicht ist und 26,6 mol% beträgt, wird dieser Wert bei 200 °C bereits nach 6 Stunden erzielt, beträgt jedoch nur 17,2 mol%. Das Maximum des Ausbeuteverlaufes von Glycerin verschiebt sich mit zunehmender Betriebstemperatur zu früheren Versuchszeitpunkten, wobei die maximale Ausbeute sinkt. Demzufolge besteht ein geringerer Temperatureinfluss auf die Folgereaktionen als auf die Bildungsreaktion des Glycerins.

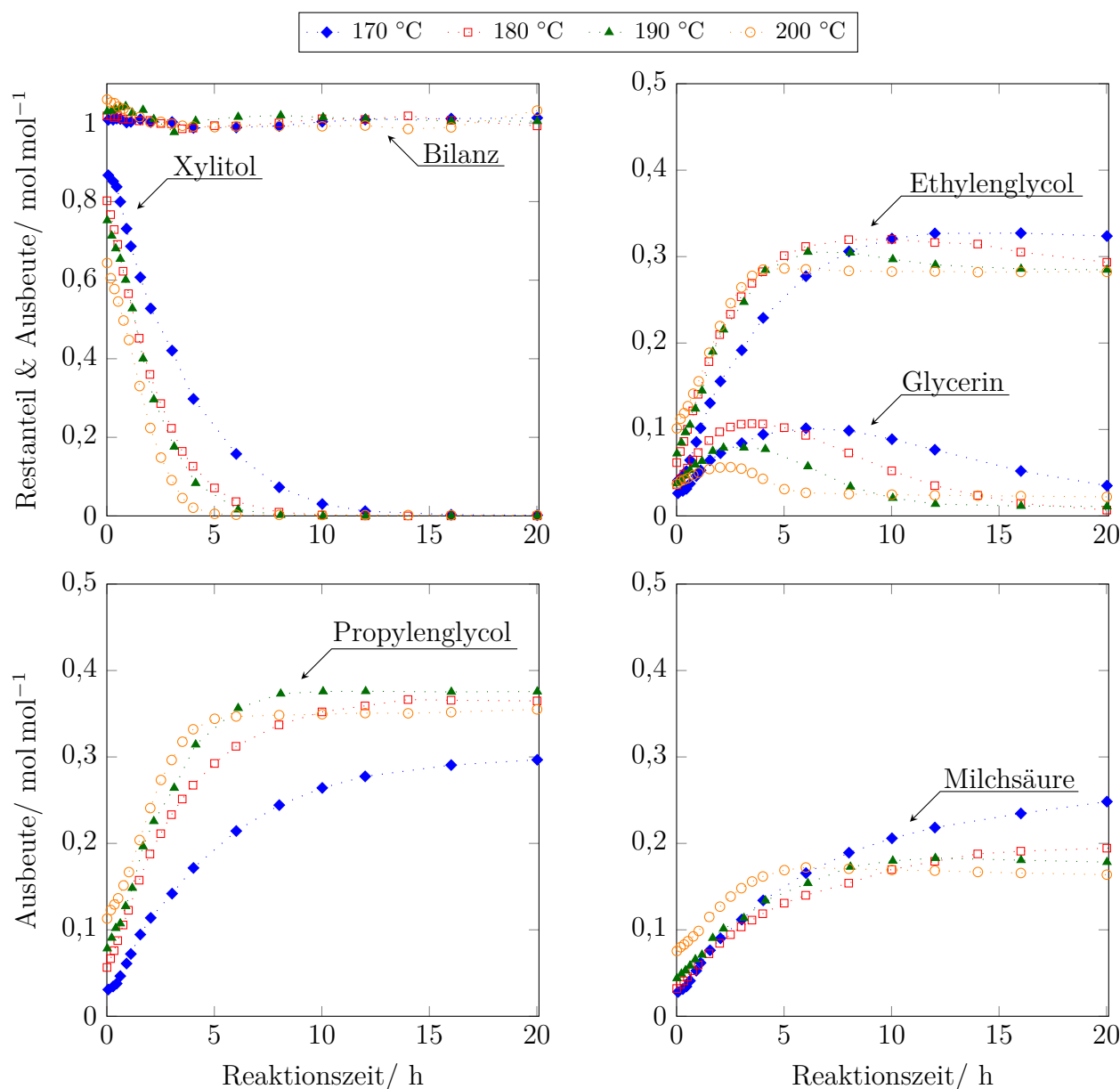


Abbildung 5.27: Zeitlicher Verlauf des Restanteils bzw. der Ausbeute der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse bei Temperaturvariation ( $p=80$  bar, 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Der zeitliche Verlauf der Wertprodukt-Ausbeuten sind in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur in Abbildung 5.28 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die maximale Wertprodukt-Ausbeute mit zunehmender Temperatur zu einem früheren Zeitpunkt im Reaktionsverlauf erreicht wird. Zudem nimmt sie bis zu einer Betriebstemperatur von 180 °C mit der Temperatur zu, sinkt allerdings bei weiterer Temperaturerhöhung wieder. Beispielsweise wird das Ausbeute-Maximum (EG+PG) bei einer Temperatur von 170 °C nach 24 Stunden erreicht und beträgt 62,3 mol%, während es bei einer Temperatur von 180 °C bereits nach 24 Stunden erzielt wird und 68,1 mol% beträgt. Bei einer Temperatur von 190 °C beträgt die maximale Ausbeute dagegen 67,8 mol% und wird nach 8 Stunden erreicht, während es bei 200 °C schon nach 6 Stunden erzielt wird,



jedoch nur 63,2 mol% beträgt. Wahrscheinlich ist, dass der Abfall der pH-Werte (nach 6 Stunden bei 200 °C und nach 12 Stunden bei 190 °C, vgl. Abbildung A.16 im Anhang) die Bildung der Wertprodukte hemmt. Wird die Milchsäure als Wertprodukt mit berücksichtigt, nimmt die maximale Wertprodukt-Ausbeute mit zunehmender Temperatur ab, wird jedoch zu einem früheren Zeitpunkt im Reaktionsverlauf erreicht. Demzufolge ist das Ausbeute-Maximum bei einer Temperatur von 170 °C nach 24 Stunden erreicht und beträgt 88,2 mol%, während es bei einer Temperatur von 200 °C bereits nach 6 Stunden erreicht wird, jedoch nur 80,4 mol% beträgt. Ein Vergleich mit den maximalen Wertprodukt-Ausbeuten der Glycerin-Hydrogenolyse zeigt, dass diese bei der Xylitol-Hydrogenolyse um ca. 20 mol% höher sind. Wird zusätzlich Milchsäure als Wertprodukt berücksichtigt ist die maximale Wertprodukt-Ausbeute im Vergleich zur Glycerin-Hydrogenolyse jedoch um ca. 10 mol% niedriger.

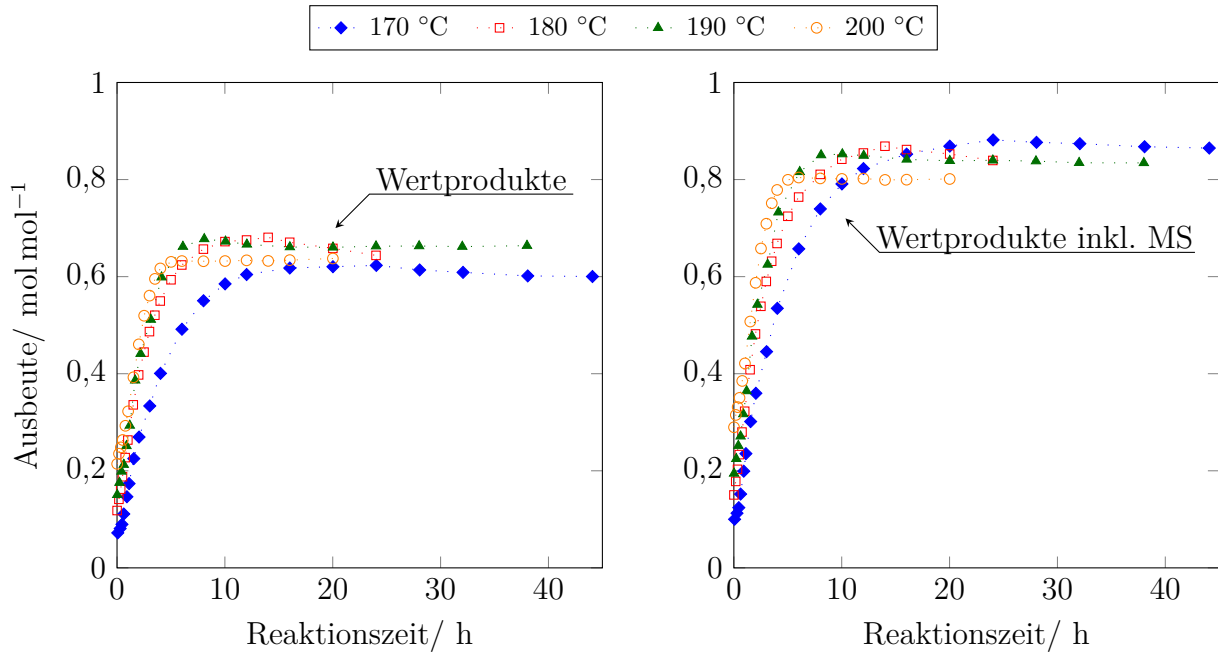


Abbildung 5.28: Temperaturabhängigkeit der Wertproduktausbeuten (Wertprodukte: EG & PG;  $p=80$  bar, 10 Gew.% Xylitol, 0,033  $\frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ , 0,2  $\frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ).

## 6 Modellierung

Für die Auslegung industrieller Reaktoren ist die Bestimmung der Reaktionskinetik für das gesamte Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung von grundlegender Bedeutung. Durch Anpassung der experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe mittels zuvor definierter Geschwindigkeitsgleichungen kann die Kinetik der Einzelreaktionen bestimmt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können unterschiedliche Reaktorkonzepte modelliert und Scale-Up Rechnungen durchgeführt werden.

### 6.1 Parameterbestimmung für die Kinetik der Hydrogenolyse von Xylitol

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden die Konzentration des in der Reaktionsmischung gelösten Wasserstoffes und die Löslichkeitskonzentration der festen Base für den Druck- und Temperaturbereich der Xylitol-Hydrogenolyse benötigt. Zur Beschreibung der Reaktionskinetik müssen zudem die Parameter der jeweiligen Geschwindigkeitsgleichung, d.h. Geschwindigkeitskonstante (Stoßfaktor & Aktivierungsenergie), Reaktionsordnung und/oder Hemmterm, bestimmt werden.

#### 6.1.1 Wasserstofflöslichkeit

Allgemein kann die Ermittlung der Wasserstofflöslichkeit mit Hilfe von Literaturdaten, über mathematische Korrelationen oder durch experimentelle Untersuchungen erfolgen. Die experimentellen Bestimmung der Löslichkeit in der komplexen Reaktionsmischung gestaltet sich als besonders schwierig, da durch die ablaufenden Reaktionen und die daraus resultierende Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ein dynamisches System vorliegt, das zudem abhängig von den eingestellten Betriebsparametern ist. Um alle Betriebsparameter abzudecken, müssten eine enorme Menge an Messpunkten bestimmt werden. Daher ist eine Abschätzung der Löslichkeit des Wasserstoffes mit Hilfe von Literaturdaten oder über Korrelationsbeziehungen notwendig.

In der Literatur existieren vereinzelt Daten zur Wasserstofflöslichkeit in wässrigen Lösungen von Xylitol, Glycerin, Glucose oder Propionsäure [140]. Messdaten zur Wasserstofflöslichkeit für entsprechend komplexere Systeme auf Grundlage des betrachteten Reaktionssystems sind

nicht vorhanden. Demzufolge liegen auch keine Löslichkeitsdaten für die variablen Zusammensetzungen des komplexen Reaktionsgemisches während der Hydrierversuche (abhängig von Betriebsparametern und Reaktionszeit) vor. Auch für die Löslichkeit von Wasserstoff in wässriger Xylitol-Lösung existieren nur sehr wenige Daten, die allerdings nicht im betrachteten Druck- und Temperaturbereich liegen (vgl. Abbildung 6.1).

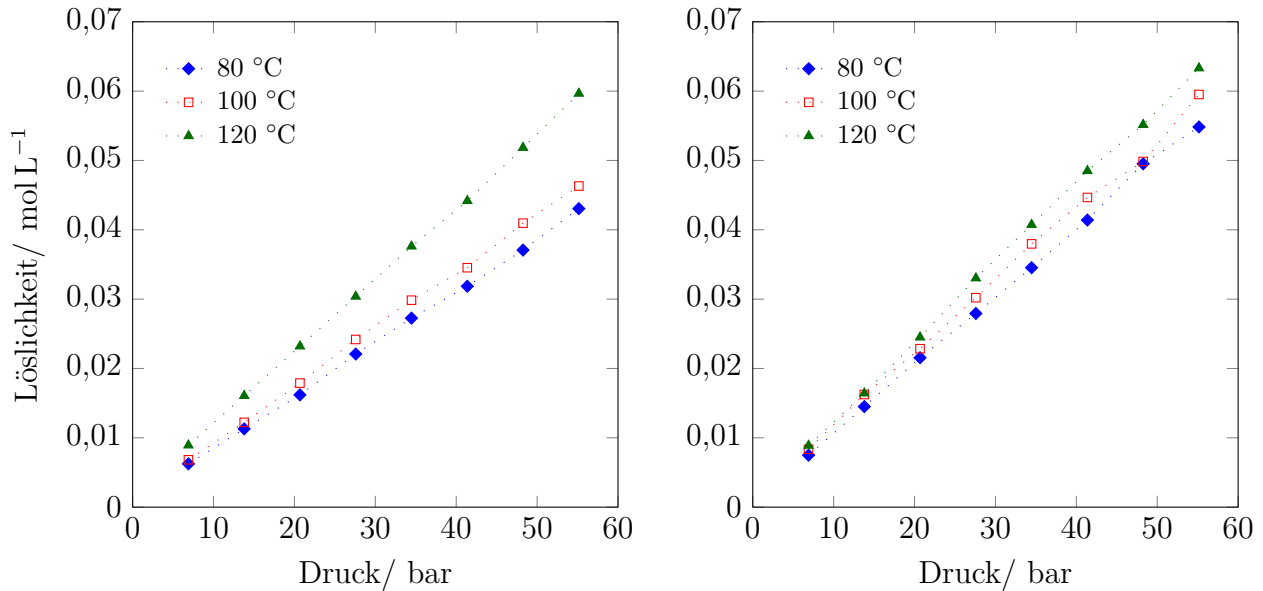


Abbildung 6.1: Löslichkeit von Wasserstoff in wässriger Xylitol-Lösung (links:  $0,5 \text{ mol}_{\text{Xyl}} \text{ L}^{-1}$ , rechts:  $2 \text{ mol}_{\text{Xyl}} \text{ L}^{-1}$ )[141].

In der wissenschaftlichen Literatur sind hauptsächlich Messdaten der Wasserstofflöslichkeit für binäre Systeme mit gängigen Lösungsmitteln wie Wasser oder Kohlenwasserstoffen vorhanden. In Abbildung 6.2 sind daher die Daten der Löslichkeit von Wasserstoff in wässriger Xylitol-Lösung ( $0,5$  bis  $3$  molar) bei Temperaturen bis  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und Drücken bis  $55 \text{ bar}$  den entsprechenden Löslichkeiten von Wasserstoff in Wasser gegenübergestellt. Bei Verwendung einer  $0,5$  molaren Xylitol-Lösung ( $7,6 \text{ Gew.}\%$ ) besteht eine gute Übereinstimmung der Wasserstofflöslichkeit zu der Löslichkeit in Wasser (Abweichung  $< 10 \%$ ). Bei höherer Xylitol-Konzentration ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ) nimmt die  $\text{H}_2$ -Löslichkeit im Vergleich zur Löslichkeit in Wasser zu (Verbesserung  $> 20 \%$ ). In welchem Maß sich die Wasserstofflöslichkeit in der Reaktionslösung bei den Betriebsbedingungen der Xylitol-Hydrogenolyse von der Löslichkeit in Wasser unterscheidet, kann mittels der vorhandenen Literaturdaten nicht geklärt werden. Daher wird für die kinetischen Untersuchungen der Xylitol-Hydrogenolyse und die folgende Reaktormodellierung näherungsweise die Wasserstofflöslichkeit in Wasser verwendet, die mathematisch gut erfassbar und über Messwerte validierbar ist.

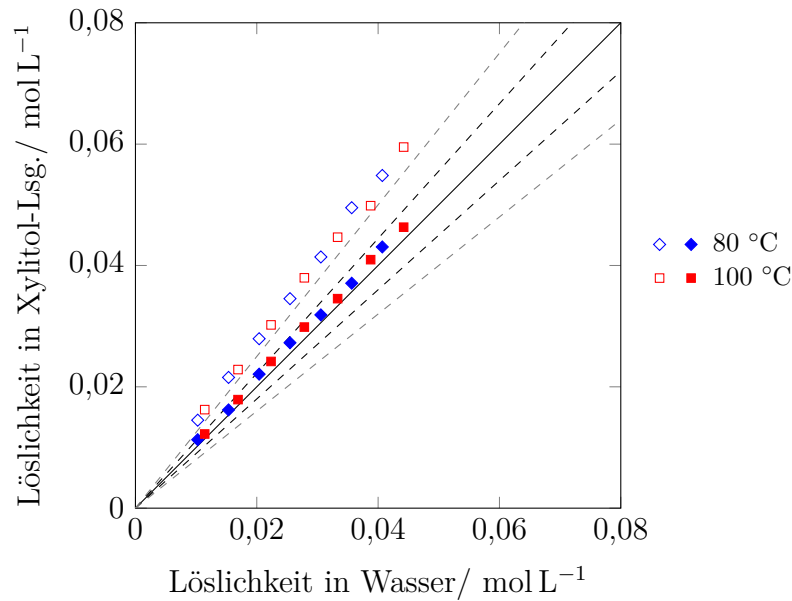


Abbildung 6.2: Literaturdaten zur Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser im Vergleich zur Wasserstofflöslichkeit in wässrigen Xylitol-Lösungen (gefüllte Symbole:  $0,5 \text{ mol}_{\text{Xyl}} \text{ L}^{-1}$ , ungefüllte Symbole:  $2 \text{ mol}_{\text{Xyl}} \text{ L}^{-1}$ ) [140–142].

In Abbildung 6.3 (links) ist die Druckabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit in Wasser bei Drücken bis 120 bar dargestellt. Es ist festzustellen, dass Wasserstoff wie die meisten Gase bei niedrigem Druck nur wenig löslich ist. Eine Erhöhung des Druckes führt zu einem weitestgehend linearen Anstieg der  $\text{H}_2$ -Löslichkeit. In Abbildung 6.3 (rechts) ist die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser im Temperaturbereich von 160 bis 220 °C dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur stetig ansteigt.

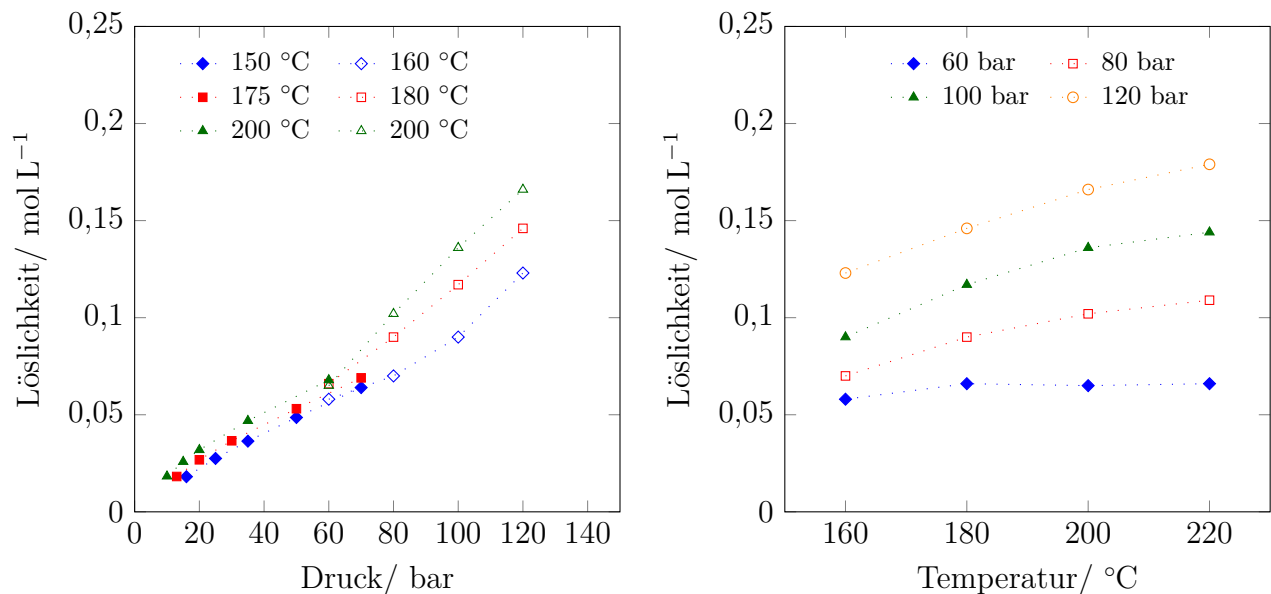


Abbildung 6.3: Druckabhängigkeit (links) und Temperaturabhängigkeit (rechts) der Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser [140, 143, 144].

Weiterhin kann eine Abschätzung der Wasserstofflöslichkeit mit Hilfe verschiedener mathematischer Korrelationen erfolgen. Grundlegend wird die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit durch das physikalische Lösungsvermögen derselben bestimmt. Steht ein Gas über einen hinreichend langen Zeitraum in Kontakt mit einer Flüssigkeit, reichert es sich bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes in derselben an [145].

$$f_{i,G} = f_{i,L} \quad (6.1)$$

Die Gaslöslichkeit ist sowohl von der Phasenzusammensetzung als auch von Systemdruck und -temperatur abhängig. Daher ist Gleichung 6.1 erst von praktischem Nutzen, wenn die Abhängigkeit der Fugazitäten von den genannten Parametern bekannt ist. Das Henrysche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Fugazität eines Gases und seiner Löslichkeit in einer Flüssigkeit über die sogenannte Henry-Konstante. Diese Proportionalitätskonstante hängt von der Art des Lösungsmittels und des gelösten Gases, sowie von der Systemtemperatur ab.

$$f_i = H_{ij} \cdot x_i \quad (6.2)$$

Die Gleichung 6.2 ist gültig, solange der Partialdruck und die Löslichkeit der Komponente i gering sind (meist  $x_i \leq 3 \text{ mol\%}$ ) und die Systemtemperatur kleiner als die kritische Temperatur des Lösungsmittels ist [145]. Zudem muss die Henry-Konstante bei gegebener Temperatur bekannt sein.

$$H_{ij} = H_{ij}^0 \cdot \exp \left[ \frac{\Delta H_{\text{solv}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (6.3)$$

Die Fugazität des gelösten Gases wird mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten und des Gesetzes von Dalton aus dem Systemdruck berechnet.

$$f_{H_2} = \varphi \cdot p_{H_2} = \varphi \cdot (p - p_{H_2O}) \approx \varphi \cdot (p - p_{H_2O}^{\text{sat}}) \quad (6.4)$$

Für den gegebenen Druck- und Temperaturbereich sind in der wissenschaftlichen Literatur keine Werte für die Fugazitätskoeffizienten vorhanden. Sie können jedoch mit Hilfe der Virialkoeffizienten und der van-der-Waals-Parameter berechnet werden [146]. Weiterhin existiert eine empirische Korrelationsgleichung zur Beschreibung der Wasserstofflöslichkeit in Wasser in der wissenschaftlichen Literatur [144]. Basierend auf dem Henryschen Gesetz wird dabei

eine direkte lineare Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase vom Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase hergestellt. Die Temperaturabhängigkeit wird mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben.

$$c_{\text{H}_2} = H_0 \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{R \cdot T} \right] \cdot p_{\text{H}_2} \quad (6.5)$$

Ausgehend von aufgenommenen Messdaten erfolgt in der Literatur eine Anpassung der Werte für die Aktivierungsenergie  $E_a$  ( $17717,8 \text{ J mol}^{-1}$ ) und die Henrykonstante  $H_{ij,0}$  ( $0,143 \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ). Das von Schäfer entwickelte mathematische Modell (60 bar bis 140 bar und  $160^\circ\text{C}$  bis  $240^\circ\text{C}$ ) ist fast vollständig im Messbereich der Xylitol-Hydrogenolyse validiert. Für Drücke unterhalb von 60 bar erfolgt auf Grundlage des Henryschen Gesetzes eine Extrapolation der Löslichkeitswerte von Wasserstoff in Wasser. Dabei ist zu berücksichtigen, dass besonders die Extrapolation zu deutlich niedrigeren Drücken (z.B. 20 bar) problematisch sein kann. In Tabelle 6.1 sind die Wasserstoffkonzentrationen für die Betriebsparameter der Xylitol-Hydrogenolyse dargestellt. Dabei entspricht der angegebene Druck dem Gesamtdruck des Systems, der sich nach dem Gesetz von Dalton mit Hilfe des Satttdampfdruckes des Wassers berechnen lässt.

Tabelle 6.1: Wasserstoffkonzentration in  $\text{mol L}^{-1}$  bei den Betriebsbedingungen der Xylitol-Hydrogenolyse.

Druck/ bar	Temperatur/ $^\circ\text{C}$			
	170	180	190	200
20	0,014	0,013	0,011	0,007
40	0,037	0,039	0,039	0,039
60	0,061	0,065	0,068	0,070
80	0,084	0,091	0,097	0,102
100	0,107	0,117	0,126	0,134

### 6.1.2 Konzentration der gelösten Base

Ein weiterer Aspekt, der die Kinetik der Xylitol-Hydrogenolyse beeinflusst, ist die Konzentration der im Reaktionssystem vorliegenden und in der Flüssigphase gelösten Base. Diese fungiert als homogener Co-Katalysator, der zu jedem Zeitpunkt der Hydrierreaktion in ausreichender Menge gelöst sein muss, damit die entsprechenden Reaktionen ablaufen können. Das verwendete Calciumhydroxid ist in der Lage, zwei Hydroxid-Ionen abzuspalten, wobei ihre Dissoziation stufenweise erfolgt (vgl. Abbildung 6.4). In wässriger Lösung liegt die erste Stufe nahezu vollständig dissoziiert vor, während der Dissoziationsgrad der zweiten Stufe deutlich geringer ist. In Abbildung 6.4 (rechts) ist der pH-Wert einer wässrigen Lösung (bei  $25^\circ\text{C}$ ) bei unterschiedlichen

Ca(OH)<sub>2</sub>-Konzentrationen dargestellt. Die pH-Grenzen stellen dabei den Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Konzentration der Calcium-Ionen in der Lösung bei vollständiger Dissoziation der ersten (untere Linie) und der zweiten (obere Linie) Stufe des Calciumhydroxides dar.

$$\text{Erste Stufe: } \text{pH} = -\log(c_{\text{Ca(OH)}_2}) \quad (6.6)$$

$$\text{Zweite Stufe: } \text{pH} = -\log(2 \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2}) \quad (6.7)$$

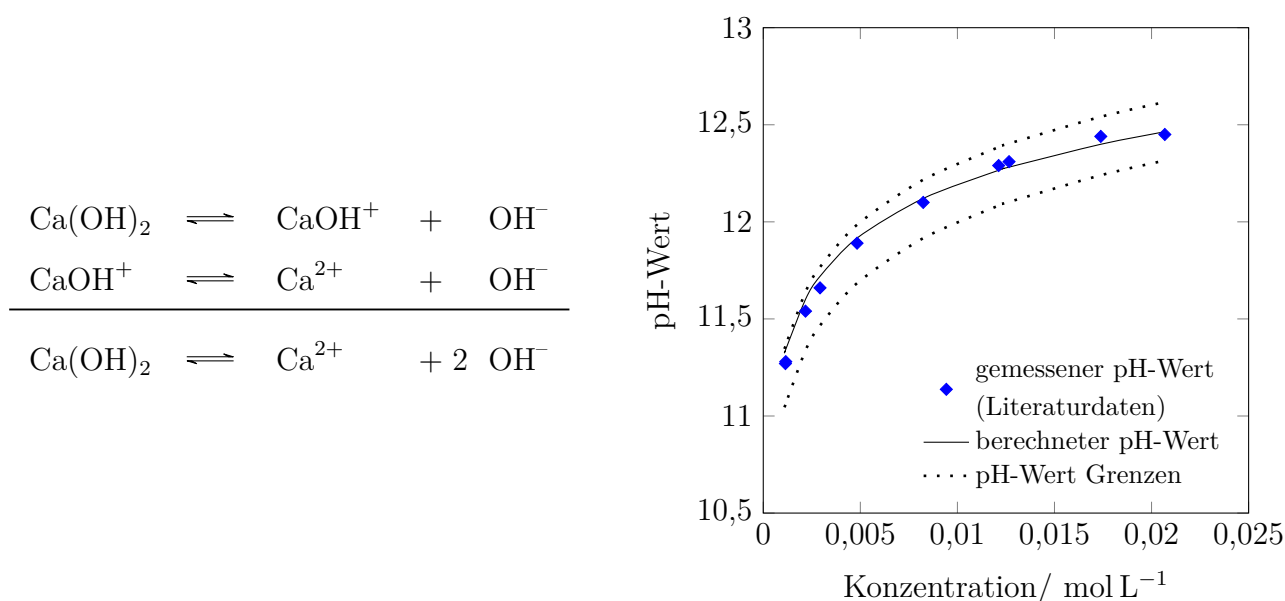


Abbildung 6.4: Dissoziationsgleichgewicht von Calciumhydroxid (links) und konzentrationsabhängiger pH-Wert sowie pH-Grenzen bei stufenweiser Dissoziation des Calciumhydroxides (rechts) [147–149].

Bei Temperaturen oberhalb von 150 °C ist die erste Dissoziationsstufe nicht stabil und das Calciumhydroxid liegt nahezu vollständig dissoziiert vor. Ab einer Temperatur von 200 °C werden keine signifikanten Mengen an CaOH<sup>+</sup> mehr gebildet [150]. Die genaue Berechnung des pH-Wertes der Calciumhydroxid-Lösung erfolgt über Aktivitäten statt über Konzentrationen. Hierbei ist jedoch problematisch, dass die individuellen Ionenaktivitäten in der wässrigen Lösung und auch die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten nicht bekannt sind. Eine iterative Berechnung ist zwar möglich, jedoch unverhältnismäßig aufwendig. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen den pH-Wert analog zu der pH-Wert-Berechnung einer zweiprotonigen Säure (z.B. Schwefelsäure) durchzuführen [148]. Dabei wird für Calciumhydroxid eine Dissoziationskonstante

$K_D$  der zweiten Stufe von 0,02 angenommen.

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{c_{\text{Ca(OH)}_2} - K_D}{2} + \sqrt{\frac{(c_{\text{Ca(OH)}_2} - K_D)^2}{4} + 2 \cdot c_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot K_D} \right) \quad (6.8)$$

In Tabelle 6.2 sind die gelösten Konzentration des Calciumhydroxides in Wasser und die zugehörigen pH-Werte bei den Betriebstemperaturen der Hydrierversuche dargestellt. Die pH-Werte bei 25 °C wurden mit Hilfe von Gleichung 6.8 berechnet.

Tabelle 6.2: Konzentration des Calciumhydroxides und zugehöriger pH-Wert bei den Betriebstemperaturen der Hydrierversuche.

Temperatur/ °C	Konzentration/ mol L <sup>-1</sup>	pH-Wert
170	0,0042	11,86
180	0,0038	11,82
190	0,0033	11,77
200	0,0029	11,72

Die dargestellten Literaturdaten und die Berechnung des pH-Wertes beziehen sich jedoch ausschließlich auf die Löslichkeit von Calciumhydroxid in Wasser. Löslichkeitsdaten für die komplexe Produktmischung der Xylitol-Hydrogenolyse sind in der Literatur nicht bekannt. Daher fand eine offline-Messung des pH-Wertes im Rahmen der durchgeführten Hydrierversuche statt. Diese hatte das Ziel, die gelöste Konzentration der Hydroxid-Ionen über die gemessenen pH-Werte zu bestimmen. In Abbildung 6.5 sind beispielhaft die zeitlichen Verläufe der offline gemessenen pH-Werte für die Temperaturvariation der Glycerin-Hydrogenolyse dargestellt. Weitere Ergebnisse der im Rahmen der Hydrierversuche gemessenen pH-Werte sind in Abschnitt A.8 im Anhang dargestellt. Es zeigt sich, dass bei den gemessenen Werten deutliche Schwankungen über den Versuchsverlauf bestehen. Diese können beispielsweise durch das Mitreißen von feinsten Basenpartikeln während der Probennahme hervorgerufen werden. Da bereits geringe Änderungen des pH-Wertes äquivalent zu starken Änderungen in der Konzentration der gelösten Hydroxid-Ionen sind, ist eine Verwendung der gemessenen pH-Werte bei der Bestimmung der Reaktionskinetik nur schwer möglich.



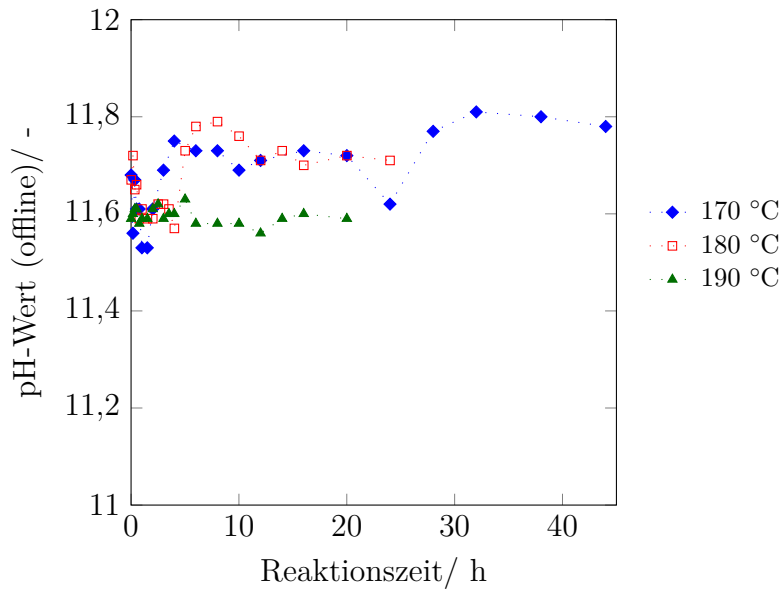


Abbildung 6.5: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Glycerin-Hydrogenolyse bei Temperaturvariation ( $p=80$  bar, 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}}$ ).

Weiterhin wird deutlich, dass die gemessenen pH-Werte geringfügig unterhalb der berechneten pH-Werte liegen. Es ist literaturbekannt, dass die Löslichkeit von Calciumhydroxid mit zunehmender Konzentration organischer Lösungsmitteln in der wässrigen Lösung abnimmt [151]. Daher ist auch von einer Abnahme der Konzentration an Hydroxid-Ionen bei Erhöhung des Anteils organischer Komponenten d.h. der Xylitol-Konzentration und entsprechender Produkte auszugehen. Zur Verdeutlichung dieses Aspektes sind in Abbildung 6.6 die zeitlichen Verläufe der offline gemessenen pH-Werte bei der Konzentrationsvariation der Xylitol-Hydrierversuche dargestellt. Dabei ist eine Abnahme des pH-Wertes bei einer Zunahme der Xylitol-Konzentration erkennbar. Die auftretenden Schwankungen in den Verläufen der pH-Werte machen jedoch auch hier die Verwendung dieser Messdaten zur Evaluation der Reaktionskinetik schwierig.

Allgemein ist eine Verwendung der offline gemessenen pH-Werte bei der Bestimmung der Reaktionskinetik kritisch zu beurteilen, da äußere Faktoren wie beispielsweise das Absetzen der festen Base in den Fritten der Probennahmeleitung nicht berücksichtigt werden können. Eine online-Messung des pH-Wertes wäre hier sinnvoll. Da für die durchgeführten Hydrogenolysen ebenfalls keine Literaturdaten zum pH-Wert verfügbar sind, wird für die kinetischen Untersuchungen der Xylitol-Hydrogenolyse vereinfacht die maximale Löslichkeitskonzentration des Calciumhydroxides in Wasser bei den entsprechenden Temperaturen verwendet.

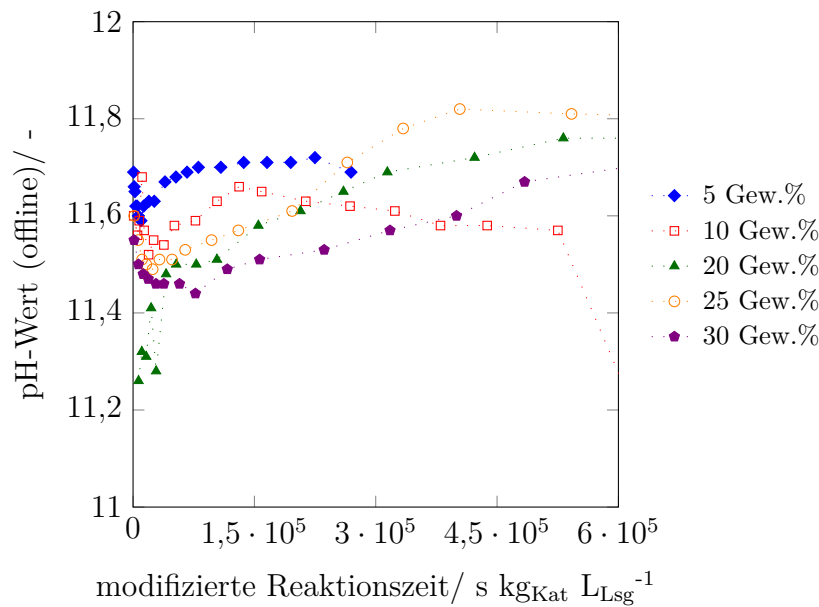


Abbildung 6.6: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).

### 6.1.3 Reaktionskinetik

Für die mathematische Modellierung der Reaktionskinetik der Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösungen müssen neben der Wasserstofflöslichkeit und der Konzentration der festen Base auch die Parameter der Geschwindigkeitsgleichungen bekannt sein. Diese können durch Anpassung der Gleichungen an die experimentellen Konzentrationsverläufe bei den entsprechenden Betriebsbedingungen bestimmt werden. Die Anpassung der Reaktionskinetik mittels gPROMS® liefert dabei genaue Werte für die Geschwindigkeitsgleichungen. Bei der Bestimmung der Reaktionskinetik aus Versuchsdaten ist es zudem notwendig, dass die Daten unter Ausschluss von Stofftransportlimitierungen im System aufgenommen werden; nur dann ist die Messung der intrinsischen Reaktionskinetik möglich. Zusätzlich zu den experimentellen Untersuchungen zum Ausschluss von Stofftransportlimitierungen wird auch eine theoretische Untersuchung zur Abschätzung des Einflusses von Stofftransportphänomenen auf die Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt. Auf Grundlage dieser Untersuchungen erfolgen eine Auswahl geeigneter Betriebsparameter für die Xylitol-Hydrogenolyse und eine Auswahl geeigneter Versuchsdaten für die Anpassung der kinetischen Parameter.

## Mathematische Abschätzung der Stofftransporteinflüsse

### Stofftransporteinfluss von Wasserstoff

Der Gesamtwirkungsgrad der Hydrogenolyse von Xylitol setzt sich aus den Wirkungsgraden für die einzelnen Stofftransportprozesse d.h. aus den Wirkungsgraden für den Gas-Flüssigkeit- und den Flüssigkeit-Feststoff-Stoffübergang sowie dem Katalysatorwirkungsgrad zusammen.

$$\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{GL}} \cdot \eta_{\text{LS}} \cdot \eta_{\text{Kat}} \quad (6.9)$$

Bei der Xylitol-Hydrogenolyse wird eine mögliche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Stofftransportvorgänge nur durch den Transport des Wasserstoffes verursacht. Der Grund hierfür ist die geringe Wasserstofflöslichkeit bei den Betriebsbedingungen der Xylitol-Hydrogenolyse. Dadurch unterscheiden sich die Konzentration des gelösten Wasserstoffes und des Xylitols in der Flüssigphase im besten Fall ca. um den Faktor 4 bzw. im schlechtesten Fall um den Faktor 32. Da das Xylitol im Überschuss vorliegt, kann die Änderung der Xylitolkonzentration im Vergleich zur Änderung der Wasserstoffkonzentration vernachlässigt werden. In dem Fall, dass nicht genügend Wasserstoff aus der Gasphase nachgelöst werden kann, ist eine Änderung der Wasserstoffkonzentration über die einzelnen Stofftransportwiderstände unvermeidbar.

Der Einfluss der äußeren Stofftransportvorgänge kann aus dem Verhältnis der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{gem}}$  zu dem Stoffstrom  $\dot{n}_i$  ermittelt werden, der maximal zwischen den Phasen ausgetauscht werden kann. Der Stoffmengenstrom ist nach Gleichung 2.11 und Gleichung 2.12 definiert als Produkt aus dem volumenbezogenen Stoffdurchgangskoeffizienten  $ka_i$  und der Konzentration der übertragenen Komponente  $c_i$ . Dabei wird angenommen, dass die Konzentration des in der Flüssigphase gelösten Wasserstoffes der Gleichgewichtskonzentration an der Gas-Flüssig-Phasengrenzfläche  $c_{\text{H}_2, \text{Lsg}}$  entspricht, sodass der Stoffübergangskoeffizient dem Stoffdurchgangskoeffizienten entspricht. Die Wirkungsgrade des Gas-Flüssigkeit-Stoffübergangs  $\eta_{\text{GL}}$  und des Flüssigkeit-Feststoff-Stoffübergangs  $\eta_{\text{LS}}$  werden dann wie folgt definiert:

$$\eta_{\text{GL}} = 1 - \frac{r_{\text{gem}}}{ka_{\text{GL}} \cdot c_{\text{H}_2, \text{Lsg}}} \quad (6.10)$$

$$\eta_{\text{LS}} = 1 - \frac{r_{\text{gem}}}{ka_{\text{LS}} \cdot c_{\text{H}_2, \text{Lsg}}} \quad (6.11)$$

Der Katalysatorwirkungsgrad bzw. Porennutzungsgrad  $\eta_{\text{Kat}}$  ist definiert als das Verhältnis der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit zu der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ohne den Einfluss von Porendiffusion. Er ist abhängig von der Geometrie der Katalysatorpartikel, dem effektiven Diffusionskoeffizienten, der Reaktionsordnung des Oberflächenprozesses und der Konzentration der beteiligten Reaktanden sowie der gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine Verringerung des Porennutzungsgrades ( $\eta_{\text{Kat}} < 1$ ) liegt häufig bei zunehmender Partikelgröße des Katalysators, einer steigenden Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktion oder einem geringen effektiven Diffusionskoeffizienten vor. Die Abschätzung des Porennutzungsgrades kann über das Thiele-Modul  $\phi$  erfolgen (vgl. Abbildung 6.7). Dieses ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit ohne Beeinflussung durch Porendiffusion zum diffusiven Stofftransport innerhalb der Pore beschreibt.

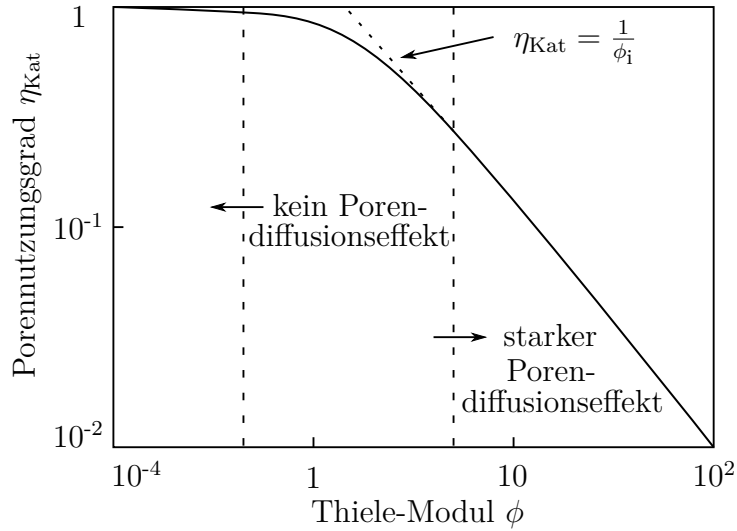


Abbildung 6.7: Zusammenhang zwischen Porennutzungsgrad und Thiele-Modul im isothermen Fall (Index i gilt für die verschiedenen Formen der Katalysatorpartikel) [139, 152].

Für irreversible Reaktionen 1. Ordnung ist das Thiele-Modul abhängig vom effektiven Diffusionskoeffizienten in den Katalysatorporen  $D_{ij,\text{eff}}$  und der volumenbezogenen effektiven Geschwindigkeitskonstanten  $k_{v,\text{eff}}$  (Gleichung 6.12). Die charakteristische Länge des Katalysatorpartikels  $L_c$  ist definiert als Quotient aus Partikelvolumen  $V_p$  zu äußerer Katalysatoroberfläche  $A_p$  (Gleichung 6.13). Sie hat für ein kugelförmiges Katalysatorpellet mit einem  $x_{50}$ -Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$  einen Wert von 4,17  $\mu\text{m}$ . Für die Abschätzungen des Stofftransporteinflusses werden die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten verwendet (gemessene Daten bis maximal eine Stunde nach Versuchsbeginn). Diese stellen den ungünstigsten Fall bezüglich der Stofftransportlimitierungen dar, da zu Reaktionsbeginn die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist.

$$\phi = L_c \sqrt{\frac{k_{v,\text{eff}}}{D_{\text{eff}}}} \quad (6.12)$$

$$L_c = \frac{V_p}{A_p} \quad (6.13)$$

Ist das Thiele-Modul gering ( $\phi < 0,4$ ) liegt in der Pore kein Konzentrationsprofil vor und es besteht keine Limitierung durch Porendiffusion ( $\eta_{\text{Kat}} \approx 1$ ). Für hohe Werte des Thiele-Moduls ( $\phi > 4$ ) ist die Reaktion stark durch Porendiffusion gehemmt (vgl. Abbildung 6.7). Der Katalysatorwirkungsgrad kann für einen kugelförmigen Partikel mit Hilfe von Gleichung 6.14 bestimmt werden [152].

$$\eta_{\text{Kat}} = \frac{1}{\phi} \cdot \left( \frac{1}{\tanh(3 \cdot \phi)} - \frac{1}{3 \cdot \phi} \right) \quad (6.14)$$

Es wird ersichtlich, dass der Gesamtwirkungsgrad der Xylitol-Umsetzung bei fast allen Versuchen über 99 % liegt; nur vereinzelt werden auch niedrigere Wirkungsgrade bis minimal 97,68 % erzielt (vgl. Tabelle 6.3 und Tabelle 6.4). Daher können die gemessenen Daten zur Bestimmung der Reaktionskinetik verwendet werden. Die Werte der einzelnen Wirkungsgrade sind in Tabelle A.11 und Tabelle A.12 im Anhang zu finden.

Tabelle 6.3: Abschätzung des Gesamtwirkungsgrades  $\eta_{\text{ges}}$  der Glycerin-Hydrogenolyse.

(a) Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration

Konzentration/ Gew. %	Katalysatormenge/ $\frac{g_{\text{Kat}}}{g_{\text{Xyl,äq}}}$		
	0,033	0,040	0,050
0,6	0,9998		
1,2	0,9996	0,9995	0,9995
2,4	0,9987		

(b) Variation von Druck und Temperatur

Druck/ bar	Temperatur/ °C			
	170	180	190	200
40	0,9985			
60	0,9993			
80	0,9996	0,9995	0,9993	(0,9995)
100	0,9997			

Tabelle 6.4: Abschätzung des Gesamtwirkungsgrades  $\eta_{\text{ges}}$  der Xylitol-Hydrogenolyse.

(a) Variation Katalysatormenge und Eingangskonzentration						
Konzentration/ Gew. %	Katalysatormenge/ $\frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$					
	0,017	0,025	0,033	0,040	0,050	0,067
5			0,9978		0,9983	
10	0,9985	0,9973	0,9972	0,9957	0,9931	0,9916
20			0,9818		0,9953	
25			0,9901			
30			0,9793		0,9768	

(b) Variation von Druck und Temperatur					
Druck/ bar	Temperatur/ °C				
	170	180	190	200	
20	0,9812				
40	0,9896		0,9926		
60	0,9956		0,9948		
80	0,9972	0,9958	0,9949	0,9951	
100	0,9975		0,9965		

### Stofftransporteinfluss der festen Base

Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen wird vereinfacht die maximale Löslichkeitskonzentration des Calciumhydroxides in Wasser bei der entsprechenden Temperatur verwendet. Jedoch finden auch Neutralisationsreaktionen zwischen der gelösten Base und den im Reaktionsverlauf gebildeten Säuren (Milchsäure, Glycolsäure, Ameisensäure und Essigsäure) sowie Kohlenstoffdioxid statt. Damit zu jedem Zeitpunkt der Hydrierversuche eine ausreichende Basenmenge gelöst ist, muss die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges entsprechend größer sein, als die Geschwindigkeit der Säurebildung.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Säurebildung wird dazu analog zu dem Vorgehen in Abschnitt 4.4.1 durchgeführt. Hierbei wird jedoch statt der modifizierten Zeit die Reaktionszeit ( $[t]=s$ ) eingesetzt. Weiterhin wird angenommen, dass die Bildung der Säuren nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft. Die verwendete Säurekonzentration setzt sich dabei als Summe aus den Konzentrationen der einzelnen Säuren zusammen. Da eine Quantifizierung der gebildeten Carbonate nur nach Reaktionsende möglich ist, wird stark vereinfacht eine lineare Carbonatbildung über die Versuchsdauer angenommen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass bei der Neutralisation von Kohlenstoffdioxid zwei Hydroxid-Ionen umgesetzt werden, während die restlichen quantifizierten Säuren einprotonig sind. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6 dargestellt.

Tabelle 6.5: Abschätzung der maximalen Geschwindigkeit der Säurebildung in  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei der Glycerin-Hydrogenolyse.

(a) Variation von Katalysatormenge und Eingangskonzentration

Konzentration/ Gew. %	Katalysatormenge/ $\frac{g_{\text{Kat}}}{g_{\text{Xyl,äq}}}$		
	0,033	0,040	0,050
0,6	0,65		
1,2	2,41	2,26	2,14
2,4	4,42		

(b) Variation von Druck und Temperatur

Druck/ bar	Temperatur/ °C			
	170	180	190	200
40	4,26			
60	3,16			
80	2,41	3,50	4,30	(2,78)
100	2,11			

Tabelle 6.6: Abschätzung der maximalen Geschwindigkeit der Säurebildung in  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei der Xylitol-Hydrogenolyse.

(a) Variation Katalysatormenge und Eingangskonzentration

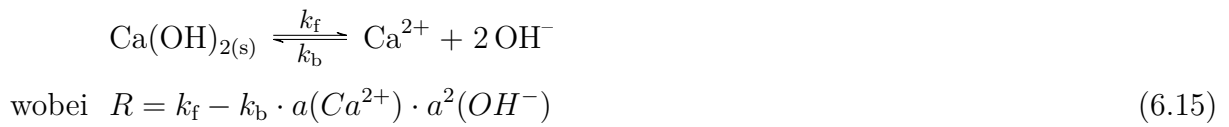
Konzentration/ Gew. %	Katalysatormenge/ $\frac{g_{\text{Kat}}}{g_{\text{Xyl}}}$					
	0,017	0,025	0,033	0,040	0,050	0,067
5			4,84		7,14	
10	2,44	12,09	13,38	14,31	15,94	21,56
20			20,22		37,53	
25			36,16			
30			39,02		67,97	

(b) Variation von Druck und Temperatur

Druck/ bar	Temperatur/ °C					
	170	180	190	200	170 (30 Gew. %)	
20	13,36					
40	19,80		7,43			
60	24,57		7,84		61,15	
80	13,38	11,91	8,66	7,72	39,02	
100	11,54		12,43		30,31	

Über die Lösungskinetik bzw. die Lösungsgeschwindigkeit von Calciumhydroxid in wässriger Lösung sind in der Literatur nur wenige Angaben zu finden. Giles et al. untersuchten beispielsweise die Lösungskinetik von Calciumhydroxid bei Temperaturen bis ca. 50 °C und einer durchschnittlichen Partikelgröße von 49  $\mu\text{m}$  [153]. Aus diesen Messungen resultierten für den Lösungsvorgang

eine Geschwindigkeitskonstante von  $4,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie von  $15,0 \pm 2,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wang et al. untersuchten die Löslichkeitskinetik von Calciumhydroxid in Wasser bei Temperaturen bis ca.  $51 \text{ }^{\circ}\text{C}$  [154]. Sie berechneten aus ihren Messergebnissen für die Kinetik des Lösungsvorganges einen Stoßfaktor von  $1,39 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie von  $2,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Johannsen et al. haben die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Löslichkeit in Wasser bei Temperaturen bis  $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und durchschnittlichen Partikelgrößen zwischen  $1,3$  und  $3,8 \text{ }\mu\text{m}$  untersucht [155]. Sie stellten die Lösungskinetik über die Gleichgewichtsreaktion des Lösungsvorganges und in Abhängigkeit von der Aktivität der beteiligten Spezies dar (Gleichung 6.15). Die Verkleinerung der Calciumhydroxid-Partikel durch den Lösungsvorgang wurde über ein Shrinking-Core-Modell berücksichtigt.



Für eine Temperatur von  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden die Auflösungsgeschwindigkeiten  $k_{\text{f}}$  mit  $2,2 \cdot 10^{-5} \pm 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  bestimmt, während die Aktivierungsenergie  $E_{\text{a,f}}$   $29,7 \pm 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  betrug. Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion  $k_{\text{b}}$  kann in Abhängigkeit von der Massenkonzentration des Calciumhydroxides in der Lösung mit Hilfe von Gleichung 6.16 bestimmt werden.

$$\lg \left[ \frac{k_{\text{b}}}{\text{L}^2/\text{mmol}^2 \text{ s cm}^2} \right] = -(7,0 \pm 0,4) - (0,9 \pm 0,2) \cdot \frac{w_0}{\text{g/L}} \quad (6.16)$$

Auch die Aktivierungsenergie der Rückreaktion  $E_{\text{a,b}}$  ist abhängig von der dosierten Menge der festen Base. Während sie bei einer Massenkonzentration des Calciumhydroxides von  $1,4$  bis  $1,5 \text{ g L}^{-1}$  einen Wert von  $52,8 \pm 2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  besitzt, beträgt sie bei einer Konzentration von  $1,92 \text{ g L}^{-1}$  nur  $47,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Für die Berechnung der Lösungsgeschwindigkeit der Base müssen neben den Aktivierungsenergien und den Stoßfaktoren für den Lösungsvorgang auch die Konzentration der Calcium- und der Hydroxid-Ionen in der Lösung bekannt sein. Unter der Annahme der vollständigen Dissoziation des Calciumhydroxides können die benötigten Ionen-Konzentrationen Tabelle 6.2 entnommen werden. Zudem muss die Gesamtoberfläche der festen Base über den Versuchsverlauf bestimmt werden. Dazu wurde einerseits die Partikelgröße des Calciumhydroxides ( $x_{50}=5,22 \text{ }\mu\text{m}$ , vgl. Abbildung A.5 im Anhang) und andererseits die Reindichte der Base ( $2190,95 \text{ kg m}^{-3}$ ) gemessen. Mit Hilfe von Gleichung 6.17 bis Gleichung 6.19 kann unter der Annahme sphärischer Partikel das Volumen des Einzelpartikels  $V_{\text{p}}$ , die Partikelanzahl für eine definierte Basenmenge  $n_{\text{p}}$  und



die Partikeloberfläche  $A_p$  bestimmt werden.

$$V_p = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left( \frac{d_p}{2} \right)^3 \quad (6.17)$$

$$N_p = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2,0}}{\rho_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot V_{p,0}} \quad (6.18)$$

$$A_p = N_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot \left( \frac{d_p}{2} \right)^2 \quad (6.19)$$

Im Reaktionsverlauf wird die Base jedoch verbraucht, sodass sich das Gesamtvolumen  $V_{\text{Ca(OH)}_2}$  und entsprechend das Volumen des einzelnen Basenpartikels verringert (vgl. Gleichung 6.20 und Gleichung 6.21). Mit Hilfe von Gleichung 6.17 und Gleichung 6.19 kann dann der Durchmesser der Basepartikel und schlussendlich die Gesamtoberfläche des Calciumhydroxides in Abhängigkeit von der momentanen Basenmenge im Versuchsverlauf bestimmt werden.

$$V_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{m_{\text{Ca(OH)}_2,0} - m_{\text{Ca(OH)}_2,\text{Verbrauch}}}{\rho_{\text{Ca(OH)}_2}} \quad (6.20)$$

$$V_p = \frac{V_{\text{Ca(OH)}_2}}{N_p} \quad (6.21)$$

In Tabelle 6.7 sind die resultierenden Geschwindigkeiten des Lösungsvorgangs  $R$  für verschiedene Temperaturen und gelöste Massenkonzentrationen der festen Base zu Reaktionsbeginn zusammenfassend dargestellt. Der Vergleich mit den Geschwindigkeiten der Säurebildung zeigt deutlich, dass die Lösungsgeschwindigkeit des Calciumhydroxides signifikant größer ist, als die Geschwindigkeit der Säurebildung. Eine Limitierung der Hydrierreaktionen durch eine Verarmung der Lösung an fester Base ist daher nicht zu erwarten.

Tabelle 6.7: Resultierende Lösungsgeschwindigkeit des Calciumhydroxides in  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  zu Reaktionsbeginn in Abhängigkeit von der gelösten Massenkonzentration und der Temperatur.

Massenkonzentration/ g L <sup>-1</sup>	Temperatur/ °C			
	170	180	190	200
10	11,06	13,21	15,66	18,43
20	22,11	26,42	31,32	36,87
40	44,23	52,84	62,64	73,73
50	55,28	66,05	78,30	92,17
60	66,34	79,26	93,96	110,60

Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die kinetischen Daten, die für die Berechnung der Lösungsgeschwindigkeit der festen Base verwendet wurden, nicht bei den realen Versuchsbedingungen der Hydrierversuche durchgeführt wurden. Sowohl in Hinblick auf den Temperaturbereich als auch bei der dosierten Basenmenge musste weit über den Gültigkeitsbereich der Literatur-

daten extrapoliert werden. Erschwerend kommt hinzu, dass die Anwesenheit der organischen Komponenten bei den Hydrierversuchen die gelöste Konzentration des Calciumhydroxides senkt, wodurch die Lösungsgeschwindigkeit ebenfalls beeinflusst wird. Um genauere Aussagen zu einer möglichen Limitierung bezüglich der Lösungsgeschwindigkeit der festen Base treffen zu können, sind weiterführende Untersuchungen bei den Bedingungen der Hydrierversuche, d.h. hohe Temperaturen und Drücke sowie unter Anwesenheit von organischen Komponenten, notwendig.

## Rechnergestützte Anpassung der Reaktionskinetik

Die Bestimmung kinetischer Daten ist ein iterativer Prozess, bei dem jede Iterationsstufe aus den Teilschritten Modelldiskriminierung, Parameterschätzung und Evaluierung des zuvor festgelegten Modells besteht (Abbildung 6.8) [100].

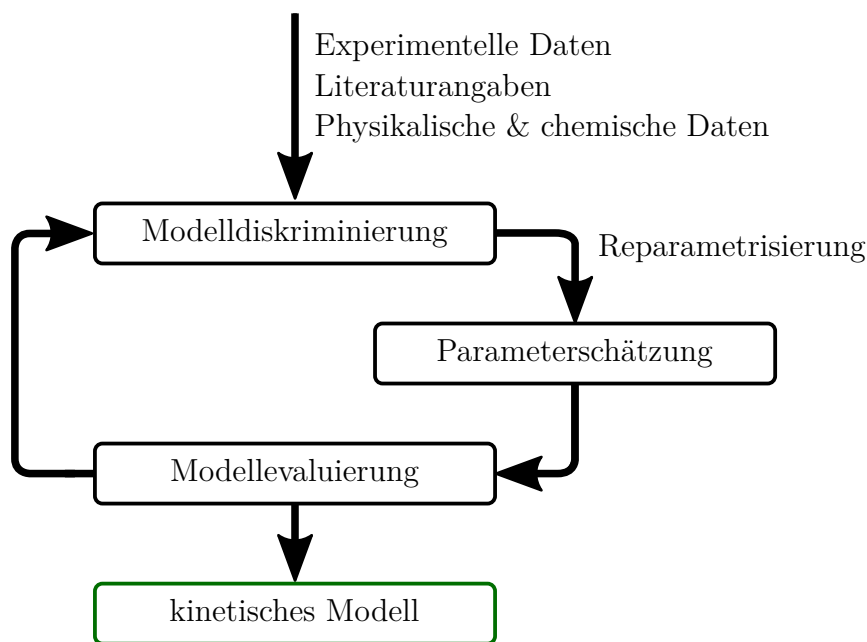


Abbildung 6.8: Schema zur Vorgehensweise bei der Modellierung [100].

### Modelldiskriminierung

1. Im Zuge der **Modellauswahl** wird für die Reaktionsgeschwindigkeit jeder Reaktion ein mathematischer Ansatz gewählt. Dieser beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit, der Konzentration der Reaktanden und den experimentspezifischen Betriebsbedingungen. Durch Anpassung der Modellparameter soll das ausgewählte Modell dabei die experimentellen Daten möglichst genau wiedergeben. Zudem werden bei der Wahl der formalkinetischen Ansätze Modelle bevorzugt, die eine geringe Anzahl an Parametern

besitzen. Die Verwendung komplexerer Modelle erfolgt nur, wenn die experimentellen Daten mit den simplen Modellen nur ungenügend wiedergegeben werden.

Das einfachste Modell ist der Potenzansatz, der die unbekannten Parameter Stoßfaktor, Aktivierungsenergie und Reaktionsordnungen beinhaltet. Werden die Messdaten mit diesem Ansatz zu ungenau abgebildet, wird der hyperbolische Ansatz verwendet. Unter der Annahme einer geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion können die Ansätze von Eley-Rideal und Langmuir-Hinshelwood angepasst werden, wobei die Adsorptionskonstanten als zusätzliche Parameter auftreten. Ist auch dies nicht zielführend, wird der kinetische Ansatz nach Hougen-Watson verwendet. Dieser berücksichtigt zusätzlich zur Oberflächenreaktion auch die Limitierung durch Adsorption und Desorption.

Eine Erhöhung der anzupassenden Parameter bedeutet einen erhöhten Rechenaufwand und eine Zunahme der möglichen Fehlerquellen. Daher hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das einfachste Modell zu verwenden, das die Messdaten mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt.

2. Die gleichzeitige Anpassung aller Modellparameter erfordert sehr genaue Startwerte und Grenzen der einzelnen Parameter. Daher wird eine **Reparametrisierung** durchgeführt, bei der die Parameter verschiedener Versuchssets zunächst zu sogenannten modifizierten Parametern zusammengefasst werden. Nach erfolgreicher Durchführung der Parameteranpassung werden diese auf die ursprünglichen Parameter zurückgerechnet. Durch die mathematische Umformung wird die Parameteranzahl gering und die Korrelation zwischen den Parametern minimal gehalten.

## Parameteranpassung

Im Rahmen der Parameteranpassung werden die Modellparameter bestimmt, sodass der verwendete kinetische Ansatz die experimentellen Daten hinreichend genau abbildet. Für die Minimierung der Abweichung zwischen den experimentell ermittelten und den angepassten Konzentrationen stehen mathematische Algorithmen, wie beispielsweise die von “gPROMS®” verwendete logarithmierte Likelihood-Funktion (LLF), zur Verfügung. Bei einer guten Anpassung ist der Wert dieser Funktion gering.

$$LLF = \frac{N}{2} \cdot \ln [2 \cdot \pi] + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^N \left( \ln [\sigma_i^2] + \frac{(y_{i,\text{Exp}} - y_{i,\text{Mod}})^2}{\sigma_i^2} \right) \quad (6.22)$$

Die maximal erlaubte Varianz  $\sigma$  kann durch verschiedene Varianzmodelle beschrieben werden. Bei einem heteroskedastischen Modell wird die Abweichung zwischen den gemessenen und den

geschätzten Werten durch eine Funktion beschrieben. Dagegen wird beim homoskedastischen Modell eine konstante Varianz angenommen, wodurch sich die LLF zu einer Funktion der Summe der kleinsten Fehlerquadrate vereinfacht [156]. Da die einzelnen Komponenten im Rahmen der Hydrierversuche in einem breiten Konzentrationsbereich vorliegen, müssen die Varianzen individuell festgelegt werden. Dabei wurden die Varianzen auf einen Wert festgelegt, der etwa 2 % der maximalen Konzentration der einzelnen Komponente in dem jeweiligen Hydrierversuch betrug.

## Evaluierung

Zuletzt muss das durch die Parameterschätzung optimierte kinetische Modell evaluiert werden. Hierbei wird durch grafische und statistische Methoden beurteilt, ob die experimentell ermittelten Konzentrationen durch den angenommenen kinetischen Ansatz genau genug beschrieben werden. Ist das Urteil an dieser Stelle negativ, so werden zunächst die für die Parameter angenommenen Grenzen und Startwerte verändert und die Parameterschätzung erneut durchgeführt. Führt auch dieses Vorgehen zu keinem positiven Ergebnis, so muss das kinetische Modell in einer weiteren Iteration verändert werden.

1. Bei der **Fehleranalyse** erfolgt die graphische Evaluierung des angepassten kinetischen Modells über Paritäts- und Fehlerdiagramme.
2. Im Rahmen der **Signifikanzanalyse** muss festgestellt werden, ob die Modellparameter eindeutig bestimmt wurden. Dazu kann beispielsweise die Korrelationsmatrix verwendet werden, worin das Maß der Abhängigkeit der Parameter voneinander als Zahlenwert im Bereich zwischen 0 und 1 angegeben wird. Eine weitere statistische Kenngröße ist das Vertrauensintervall, das mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % angibt, zwischen welchen Grenzen sich der jeweilige Parameter befindet. Weiterhin wird die Güte der Anpassung über den Vergleich des Wertes der Methode der gewichteten Residuen mit dem Wert des Chi-Quadrat-Tests beurteilt [156].
3. Bei der **Bewertung der Modellparameter** wird überprüft, ob diese bezüglich der betrachteten Reaktion sinnvolle Werte aufweisen. In der wissenschaftlichen Literatur zur heterogenen Katalyse wird beispielsweise ein Bereich der Aktivierungsenergie zwischen 50 und 150 kJ mol<sup>-1</sup> angegeben [157, 158], während für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in der Flüssigphase ein Bereich zwischen 12 und 45 kJ mol<sup>-1</sup> angegeben werden [98]. Die Reaktionsordnungen bei bimolekularen Reaktionen sind Werte zwischen 0 und 2,5 sinnvoll [104], [144]. Bedingt durch inhibierende Einflüsse können jedoch auch negative Reaktionsordnungen vorkommen.

## Bestimmung der Kinetikparameter für die Glycerin-Hydrogenolyse

Für die rechnergestützte Bestimmung der Kinetikparameter der Glycerin-Hydrogenolyse wird das in Abschnitt 5.1.4 ermittelte Reaktionsnetzwerk zu dem in Abbildung 6.9 dargestellten Netzwerk vereinfacht. Dadurch werden die Produkte mit sehr geringen Ausbeuten bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Zu diesen Komponenten gehören beispielsweise die Carbonsäuren Glycolsäure ( $Y_i \leq 1,1 \text{ mol\%}$ ), Ameisensäure und Essigsäure ( $Y_i \leq 2 \text{ mol\%}$ ). Auch die quantifizierten Alkohole ( $Y_i \leq 5 \text{ mol\%}$ ) und die Komponenten der Gasphase ( $Y_i \leq 1 \text{ mol\%}$ ) werden bei den kinetischen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Diese Produkte werden zu einer Nebenkomponte zusammengefasst und über Folgereaktionen ausgehend von Ethylenglycol und Glycerin berücksichtigt. Zudem wird über diese Reaktionsgleichungen die Lücke in der Massenbilanz ausgeglichen, die durch nicht quantifizierte Komponenten entsteht. Weiterhin wird die in den Abschnitt 5.1.2 und Abschnitt 5.1.3 beschriebene Gleichgewichtsreaktion zwischen den Komponenten Propylenglycol und Milchsäure vernachlässigt. Dies ist möglich, da sowohl die Ausbeute von Propylenglycol bei der Milchsäure-Hydrogenolyse ( $Y_{PG} = 2,5 \text{ mol\%}$ ), als auch die Ausbeute von Milchsäure bei der Propylenglycol-Hydrogenolyse ( $Y_{MS} = 3,6 \text{ mol\%}$ ) gering ist.

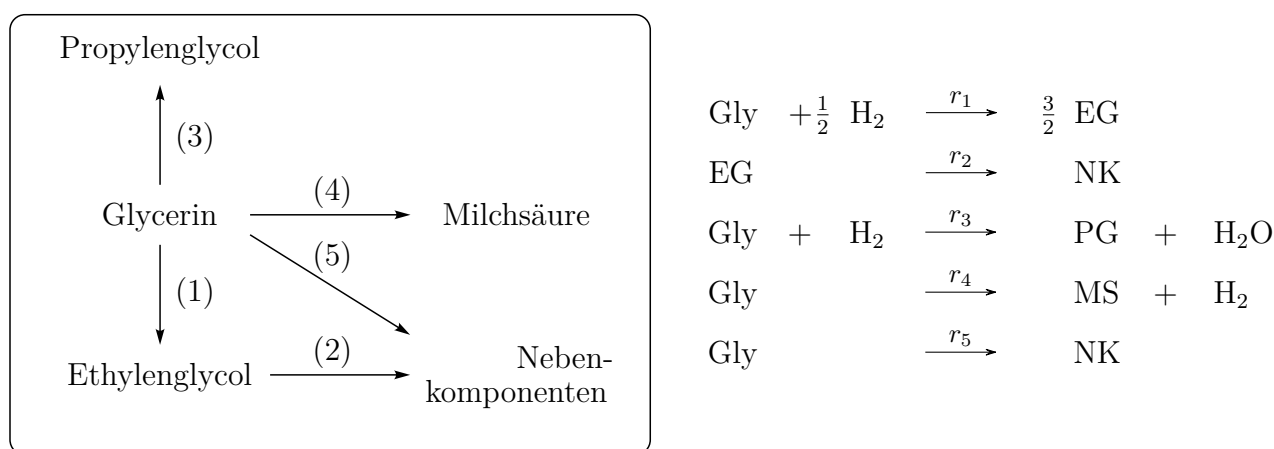


Abbildung 6.9: Reduziertes Reaktionsnetzwerk der Glycerin-Hydrogenolyse zur rechnergestützten Bestimmung der Kinetikparameter.

Die Kinetikparameter, die zur Beschreibung der Glycerin-Kinetik benötigt werden, können mittels Anpassung in gPROMS<sup>®</sup> bestimmt werden. Dazu wird neben den Konzentrationsverläufen der berücksichtigten Komponenten auch die gelöste Mengen an Wasserstoff bei den jeweiligen Betriebsbedingungen benötigt. Weiterhin muss für jede Reaktionsgleichung ein entsprechendes kinetisches Modell ausgewählt werden (Gleichungen 6.23 bis 6.27). Hierbei werden einfache Potenzansätze, teilweise unter Berücksichtigung eines einfachen Hemmtermes, verwendet.

$$r_1 = k_{0,1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_1} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_1} \quad (6.23)$$

$$r_2 = k_{0,2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{EG}}^{n_2} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_2} \quad (6.24)$$

$$r_3 = k_{0,3} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,3}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_3} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_3} \quad (6.25)$$

$$r_4 = k_{0,4} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,4}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_4} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_4} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},1} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \quad (6.26)$$

$$r_5 = k_{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,5}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_5} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_5} \quad (6.27)$$

In Tabelle 6.8 sind die mittels gPROMS<sup>®</sup> angepassten Kinetikparameter für die Hydrogenolyse wässriger Glycerin-Lösung unter Berücksichtigung der Konzentrations-, Druck- und Temperaturabhängigkeit zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass besonders bei der Aktivierungsenergie und dem Stoßfaktor der Reaktion 5 von Glycerin zu der Nebenkompente hohe Standardabweichungen vorliegen. Eine mögliche Begründung liefert die Tatsache, dass unter der Nebenkompente eine Vielzahl an chemischen Stoffen geringer Quantität zusammengefasst ist, deren Reaktionsverhalten nicht bekannt ist. Auch fällt die Diskrepanz zwischen dem Schätzwert und dem Modellwert der Reaktionsordnung der Reaktion 5 in Bezug auf Glycerin ( $n_5$ ) auf. Der Grund hierfür ist das Vorgehen bei der Parameteranpassung. Dabei werden die Parameter ausgehend von den Schätzwerten nacheinander auf möglichst gerade Werte gerundet und festgesetzt. Anschließend wird eine erneute Anpassung der verbleibenden Parameter durchgeführt. Die Reihenfolge der Parameterfestsetzung wird dabei so gewählt, dass ein möglichst kleiner Rundungsfehler entsteht. Eine Änderung der Parameter, die noch nicht festgelegt wurden ist demnach möglich, sodass diese Diskrepanz zwischen den anfänglich gewählten Schätzwerten und den Modellwerten entstehen kann. Ebenfalls fallen die negativen Reaktionsordnungen in Bezug auf Wasserstoff bei allen 5 Reaktionspfaden der Glycerin-Hydrogenolyse auf, was auf eine Hemmung der Reaktion durch den vorhandenen Wasserstoff hindeutet. Dies kann über die in Abbildung 2.15 dargestellten Reaktionspfade begründet werden, die als ersten Reaktionsschritt eine Dehydrierung vorsieht, die unter geringem Wasserstoffdruck begünstigt ist. Für die Modellierung der Reaktionskinetik wurden die ermittelten Schätzwerte der einzelnen Parameter innerhalb des Vertrauensintervalls auf möglichst ganzzahlige Werte gerundet. Mit diesen Modellwerten wurden anschließend die Konzentrationsverläufe der durchgeführten Hydrierversuche berechnet. Die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Katalysatormasse ist in die modifizierte Reaktionszeit integriert und wird nicht gesondert aufgeführt.

Tabelle 6.8: Ergebnis der Parameterschätzung für die Glycerin-Hydrogenolyse.

Modell- parameter	Modell- wert	Schätz- wert	Standard- abweichung	Vetrauensintervall (95 %)	Einheit		
$k_{0,1} \cdot 10^6$	33,02		6,01	$\pm 11,80$	$\text{mol}^{1-n_1-m_1}$	$\text{L}^{n_1+m_1}$	$\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,2} \cdot 10^6$	12,25		1,58	$\pm 3,10$	$\text{mol}^{1-n_2-m_2}$	$\text{L}^{n_2+m_2}$	$\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,3} \cdot 10^6$	5,84		1,85	$\pm 3,63$	$\text{mol}^{1-n_3-m_3}$	$\text{L}^{n_3+m_3}$	$\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,4} \cdot 10^6$	17,65		6,65	$\pm 9,13$	$\text{mol}^{1-n_4-m_4}$	$\text{L}^{n_4+m_4}$	$\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,5} \cdot 10^6$	4,44		15,87	$\pm 31,16$	$\text{mol}^{1-n_5-m_5}$	$\text{L}^{n_5+m_5}$	$\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$E_{a,1}$	128,85		0,69	$\pm 1,35$	$\text{kJ mol}^{-1}$		
$E_{a,2}$	122,66		0,52	$\pm 1,01$	$\text{kJ mol}^{-1}$		
$E_{a,3}$	109,74		1,18	$\pm 2,31$	$\text{kJ mol}^{-1}$		
$E_{a,4}$	114,48		0,98	$\pm 1,92$	$\text{kJ mol}^{-1}$		
$E_{a,5}$	144,44		13,23	$\pm 25,98$	$\text{kJ mol}^{-1}$		
$n_1$	0,7	0,66	0,02	$\pm 0,03$	-		
$n_2$	1,2	1,38	0,16	$\pm 0,31$	-		
$n_3$	1,0	0,92	0,02	$\pm 0,03$	-		
$n_4$	0,7	0,63	0,02	$\pm 0,03$	-		
$n_5$	0,2	1,60	0,36	$\pm 0,72$	-		
$m_1$	-1,0	-1,03	0,02	$\pm 0,04$	-		
$m_2$	-1,5	-1,72	0,06	$\pm 0,12$	-		
$m_3$	-0,8	-0,78	0,02	$\pm 0,04$	-		
$m_4$	-0,8	-0,78	0,02	$\pm 0,03$	-		
$m_5$	-2,5	-2,76	0,20	$\pm 0,39$	-		
$K_{\text{MS},1}$	13,0	12,14	0,86	$\pm 1,70$	$\text{L mol}^{-1}$		

In Abbildung 6.10 sind die Anpassungsergebnisse für die Variation der Eingangskonzentration der Glycerin-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ gKat/gXyl,äq}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl,äq}$ ) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit dem ermittelten kinetischen Modell und den entsprechenden Parametern eine gute Beschreibung der Reaktionskinetik und der gemessenen Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Glycerin-Konzentration möglich ist.

Zur Überprüfung der Genauigkeit des kinetischen Modells wurden zusätzlich die Paritätsdiagramme (Messdaten und Modellwerte) für die Versuche zur Variation der Eingangskonzentration des Glycerins erstellt (siehe Abbildung A.19). Hierbei stimmen die mittels Modell berechneten Konzentrationen gut mit den gemessenen Konzentrationsverläufe überein (Abweichung  $\pm 10\%$ ). Nur für die Anpassungen bei einer Eingangskonzentration des Glycerins von 2,4 Gew.% wurden bei einer geringen Anzahl an Messpunkten höhere Abweichungen ermittelt (Abweichung  $\pm 20\%$ ).

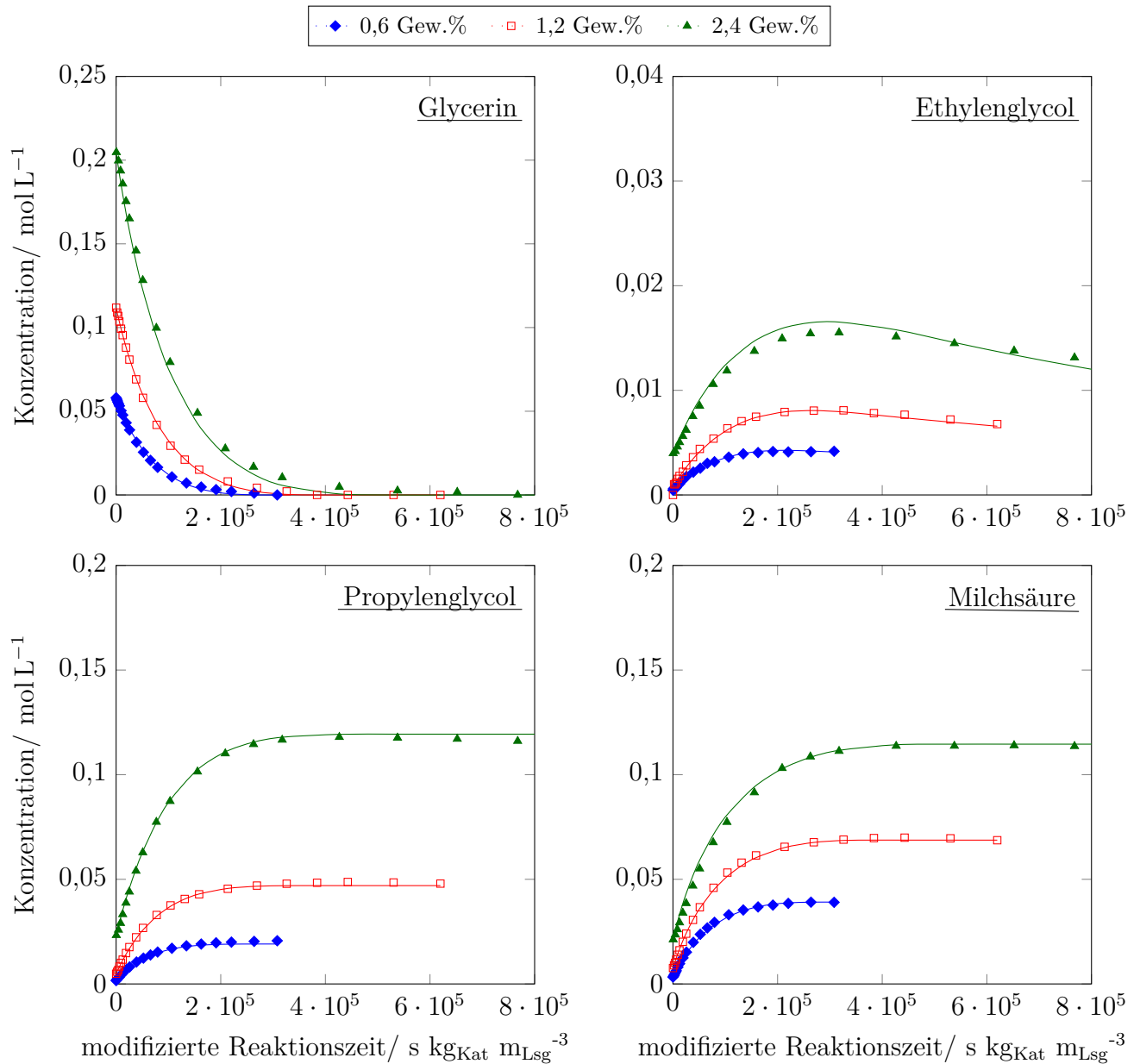


Abbildung 6.10: Anpassung für die Variation der Eingangskonzentration bei der Glycerin-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

Die Ergebnisse der Anpassung für die Druckabhängigkeit der Glycerin-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ) sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit dem ermittelten Kinetikmodell auch die Druckabhängigkeit der Glycerin-Hydrogenolyse gut wiedergegeben werden kann. Einzig bei dem Versuch mit einem Betriebsdruck von 40 bar kommt es bei der Darstellung der Propylenglycol-Konzentration zu geringen Abweichungen zwischen Mess- und Modellwerten. Der Grund hierfür ist die Vernachlässigung der Folgereaktion von Propylenglycol aufgrund der überwiegend sehr geringen Ausbeute dieses Reaktionspfades.

Die Paritätsdiagramme der Druckvariation der Glycerin-Hydrogenolyse bestätigen die guten Anpassungsergebnisse (Abweichung  $\pm 10\%$ ) für die betrachteten Komponenten Glycerin, Ethylen-



und Propylenglycol sowie Milchsäure (vgl. Abbildung A.20). Zudem zeigen Sie, dass die Abweichungen in den Modellwerten der Propylenglycol-Konzentration immer noch unterhalb von  $\pm 10\%$  von den Messwerten liegen.

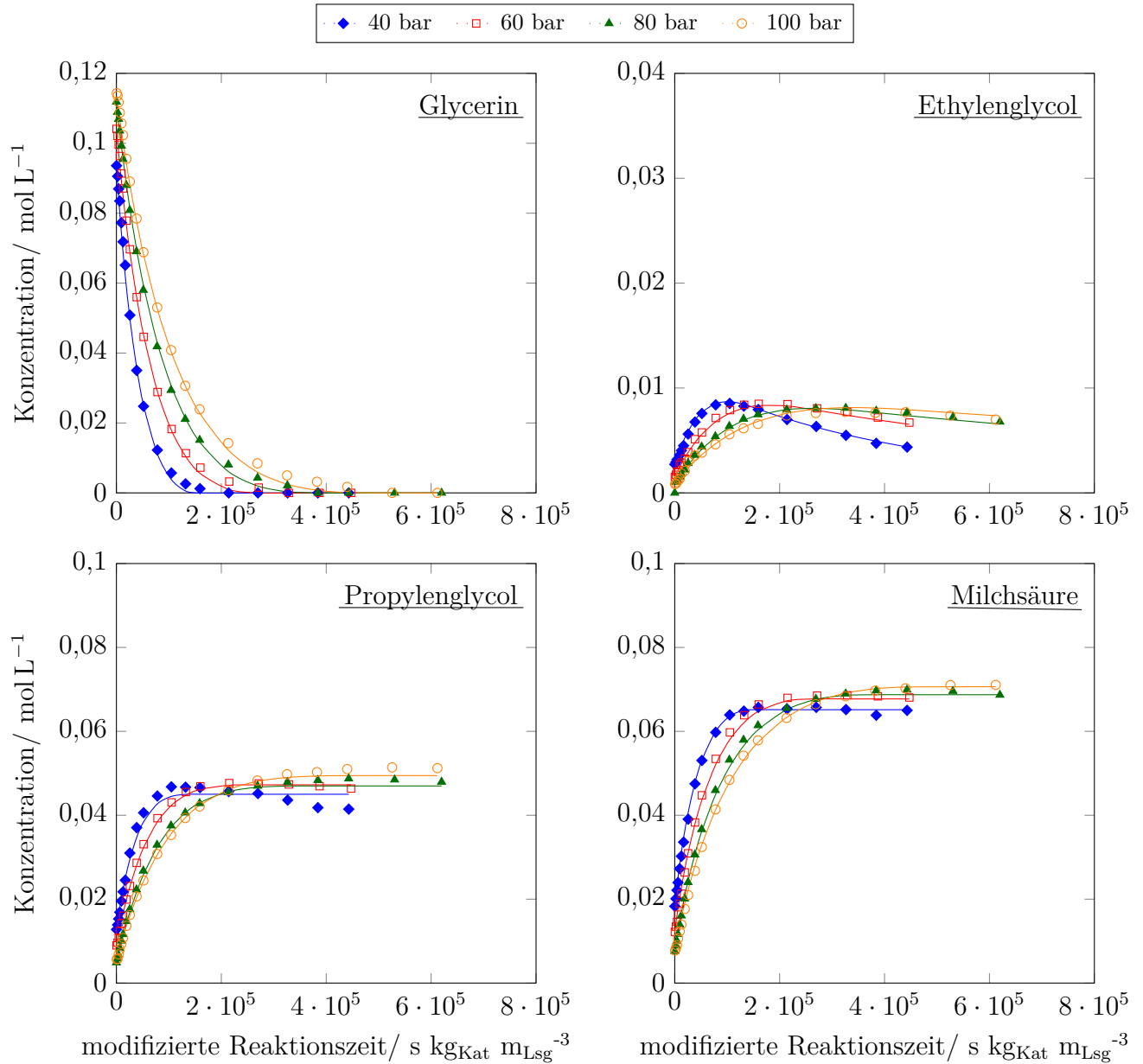


Abbildung 6.11: Anpassung der Druckabhängigkeit der Glycerin-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

Neben der guten Darstellung der Konzentrationsverläufe bei Variation von Eingangskonzentration und Druck, kann auch die Temperaturabhängigkeit der Glycerin-Hydrogenolyse ( $p=80\text{ bar}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl},\text{äq}}$ ) mit der ermittelten Reaktionskinetik gut beschrieben werden (vgl. Abbildung 6.12). Bei einer Temperatur von  $190\text{ °C}$  fallen die Folgereaktionen von Propylenglycol und Milchsäure auf, die im Modell vernachlässigt wurden und so zu einer geringfügigen Abweichung zwischen den Modellwerten und den Messdaten führen.

Jedoch zeigen die Paritätsdiagramme der Temperaturabhängigkeit der Glycerin-Hydrogenolyse, dass die Anpassungen für alle betrachteten Komponenten sehr gut mit den Messdaten übereinstimmen (Abweichung  $\pm 10\%$ ; siehe Abbildung A.21). Daher ist eine Vernachlässigung dieser Reaktionen möglich. Dies resultiert in eine geringere Parameteranzahl, wodurch die Stabilität des Systems zunimmt, da die mögliche Abhängigkeit der Parameter untereinander abnimmt.

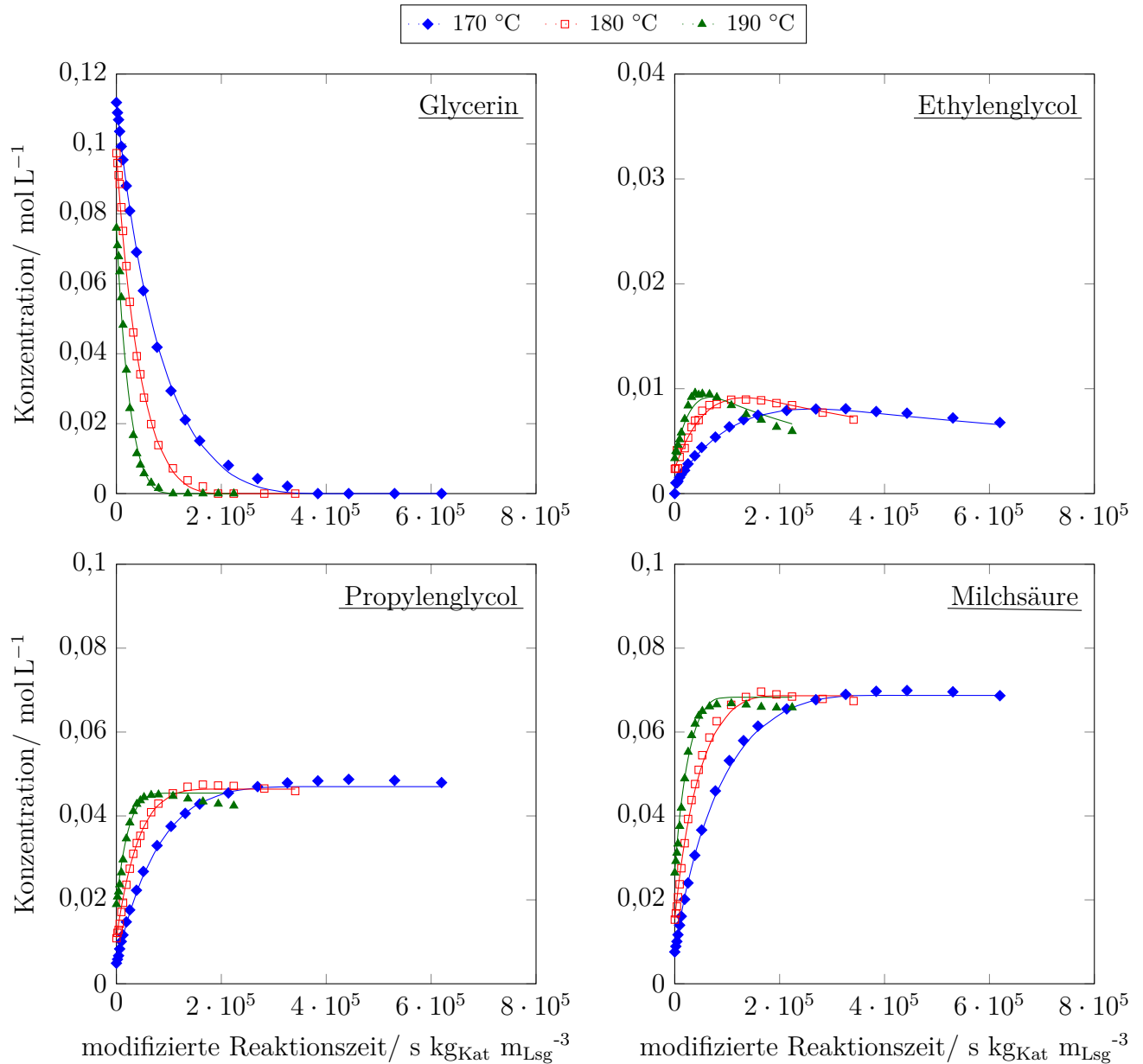


Abbildung 6.12: Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Glycerin-Hydrogenolyse ( $p=80$  bar, 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl},\text{aq}}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

## Bestimmung der Kinetikparameter für die Xylitol-Hydrogenolyse

Für die rechnergestützte Bestimmung der Kinetikparameter der Xylitol-Hydrogenolyse wird das in Abschnitt 5.1.5 ermittelte Reaktionsnetzwerk zu dem in Abbildung 6.13 dargestellten Netzwerk vereinfacht. Die Produkte mit sehr geringen Ausbeuten werden demzufolge bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Zu diesen Komponenten gehören beispielsweise Carbonsäuren wie Glycolsäure ( $Y_i \leq 3,5 \text{ mol\%}$ ), Ameisensäure und Essigsäure ( $Y_i \leq 3,0 \text{ mol\%}$ ). Auch die quantifizierten Alkohole ( $Y_i \leq 3,0 \text{ mol\%}$ ) und die gasförmigen Produkte ( $Y_i \leq 2,0 \text{ mol\%}$ ) werden bei den kinetischen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die Abnahme der Ethylenglycol-Konzentration wird über eine Folgereaktion von EG zu Nebenkomponten berücksichtigt. Die Nebenproduktbildung erfolgt zusätzlich ausgehend von Glycerin und Xylitol. Dadurch kann die Lücke in der Massenbilanz, die durch die Vernachlässigung von Produkten geringer Konzentration und nicht identifizierten Komponenten entsteht, geschlossen werden. Die Reaktionspfade ausgehend von Glycerin werden auf Grundlage des Netzwerkes zur Bestimmung der Kinetikparameter der Glycerin-Hydrogenolyse ausgewählt.

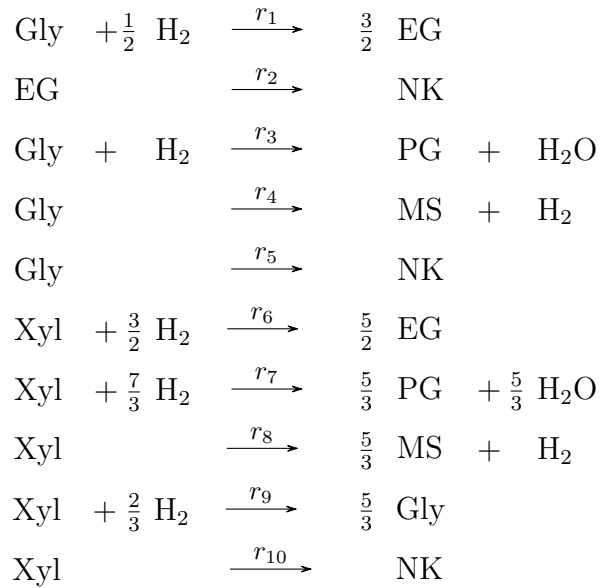
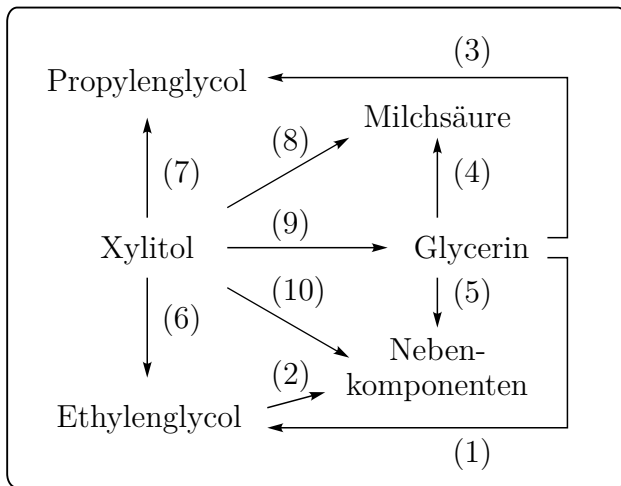


Abbildung 6.13: Reduziertes Reaktionsnetzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse zur rechnergestützten Bestimmung der Kinetikparameter.

Im Rahmen der Kinetikanpassung werden nur Hydrierversuche verwendet, bei denen die Basenmenge  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  bzw.  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$  betrug. Die Hydrierversuche, bei denen eine Variationen der absoluten Basenmenge erfolgte werden nicht berücksichtigt. Bezugnehmend auf die Variation des Katalysator/Edukt-Verhältnisses wird die Reaktionskinetik in einem Bereich zwischen  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  und  $0,067 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$  validiert. Eine deutliche Extrapolation über diesen Bereich hinaus ist durchaus möglich, sollte allerdings durch weitere Experimenten abgesichert werden. In Bezug auf den Betriebsdruck werden Hydrierversuche berücksichtigt, die in einem Druckbereich zwischen 40 und 100 bar durchgeführt wurden. Die Hydrierversuche, die bei geringeren Drücken

durchgeführt wurden, weichen deutlich von den restlichen Versuchen ab, sodass eine gemeinsame Anpassung nicht möglich war. Als Grund für diese Abweichungen wurde bereits eine verstärkte Nebenprodukt- bzw. Polymerbildung diskutiert. In Bezug auf die Temperatur kann ein Gültigkeitsbereich der Kinetik zwischen 170 °C und 200 °C angegeben werden. Außerhalb dieses Temperaturbereiches ist besonders die Aussage über die Bildung unerwünschter Nebenprodukte schwierig, sodass eine deutliche Extrapolation der Kinetik über diesen Bereich hinaus kritisch zu beurteilen ist.

Die Kinetikparameter zur Beschreibung der Xylitol-Kinetik können mittels Anpassung in gPROMS<sup>®</sup> bestimmt werden. Dazu werden die Konzentrationsverläufe der entsprechenden Komponenten sowie die gelösten Mengen an Wasserstoff und der festen Base Calciumhydroxid bei den jeweiligen Betriebsbedingungen benötigt. Anschließend ist die Auswahl eines entsprechenden kinetischen Modells für jede Reaktionsgleichung zusätzlich zu den bereits im Rahmen der Glycerin-Kinetik gewählten Gleichungen notwendig (vgl. Gleichungen 6.33 bis 6.37). Hierbei werden einfache Potenzansätze, teilweise unter Berücksichtigung simpler Hemmterme, verwendet. Die Hemmung über die Milchsäure-Konzentration ist zweckmäßig, da diese in direkter Abhängigkeit zu der Konzentration des Calciumhydroxides in der Flüssigphase steht. Nach Abbildung 2.15 werden die Reaktionen, die nachfolgend mit einem Hemmterm versehen werden, über den basischen Co-Katalysator katalysiert. Eine direkte Verwendung der Basenkonzentration war aufgrund fehlender Messdaten (z.B. aus der online-Messung des pH-Wertes) jedoch nicht möglich, sodass die Milchsäure-Konzentration als Substitut verwendet wurde. Zudem wurde bei diesen Reaktionen ein Term eingefügt, der die Hemmung der Reaktionen aufgrund der abnehmender Löslichkeitskonzentration der festen Base mit zunehmender Temperatur beschreibt. Eine Berücksichtigung dieses Aspektes ist notwendig, da dieser in direkter Konkurrenz zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit über den Arrhenius-Ansatz steht.

$$r_1 = k_{0,1} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_1} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_1} \quad (6.28)$$

$$r_2 = k_{0,2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{EG}}^{n_2} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_2} \quad (6.29)$$

$$r_3 = k_{0,3} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,3}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_3} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_3} \quad (6.30)$$

$$r_4 = k_{0,4} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,4}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_4} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_4} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},1} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{OH},1} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},1}} \quad (6.31)$$

$$r_5 = k_{0,5} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,5}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Gly}}^{n_5} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_5} \quad (6.32)$$

$$r_6 = k_{0,6} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,6}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Xyl}}^{n_6} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_6} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},2} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{OH},2} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},2}} \quad (6.33)$$

$$r_7 = k_{0,7} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,7}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Xyl}}^{n_7} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_7} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},2} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{OH},2} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},2}} \quad (6.34)$$

$$r_8 = k_{0,8} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,8}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Xyl}}^{n_8} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_8} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},2} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{OH},2} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},2}} \cdot (1 + K_{\text{OH},1} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},1}} \quad (6.35)$$

$$r_9 = k_{0,9} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,9}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Xyl}}^{n_9} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_9} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},2} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{OH},2} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},2}} \quad (6.36)$$

$$r_{10} = k_{0,10} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,10}}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{Xyl}}^{n_{10}} \cdot c_{\text{H}_2}^{m_{10}} \cdot \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MS},2} \cdot c_{\text{MS}}}\right) \cdot (1 + K_{\text{OH},2} \cdot c_{\text{OH}})^{n_{\text{OH},2}} \quad (6.37)$$

In Tabelle 6.9 sind die mittels gPROMS<sup>®</sup> angepassten Kinetikparameter für die Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung unter Berücksichtigung der Konzentrations-, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten zusammengefasst. Für die kinetischen Parameter der Reaktionsgleichungen ausgehend von Glycerin werden die entsprechenden Parameterwerte, d.h. die Reaktionsordnungen in Bezug auf Glycerin  $n_i$  und Wasserstoff  $m_i$ , sowie der Parameter  $K_{\text{MS},1}$ , aus Abschnitt 6.1.3 übernommen. Dies ist möglich, da die Bedingungen, unter denen die jeweiligen Hydrierexperimente durchgeführt wurden, identisch waren. Somit ist eine Übertragung der Kinetikparameter valide. Sowohl die Werte für die Stoßfaktoren als auch für die Aktivierungsenergien müssen jedoch im Rahmen der Xylitol-Kinetik neu angepasst werden. Auffallend ist auch, dass die Reaktion 1 und die Reaktion 5, die aus der Glycerin-Kinetik hervorgehen, in der Xylitol-Kinetik vernachlässigbar sind. Vermutlich ist die Geschwindigkeit der Ethylenglycolbildung ausgehend von Glycerin deutlich kleiner, als die Geschwindigkeit ausgehend von Xylitol, wodurch die Umsetzung von Glycerin zu EG vernachlässigbar wird. Analog scheint auch die Bildung der Nebenkomponenten ausgehend von Glycerin (Reaktion 5) im Vergleich zu der Bildungsreaktion ausgehend von Xylitol (Reaktion 10) vernachlässigbar zu sein. Interessant ist auch, dass die Aktivierungsenergie der Umsetzung von Xylitol zu Milchsäure

gleich Null ist. Einen möglichen Erklärungsansatz liefern die folgenden beiden entgegengesetzt wirkenden Aspekte. Einerseits ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur und nimmt bei positiver Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur zu (Arrhenius-Ansatz). Andererseits sind jedoch sowohl die Umsetzung des Xylitols, als auch die Bildung der Milchsäure aus möglichen Zwischenprodukten (vgl. Abbildung 2.15) Reaktionen, für die eine spezifische Menge der festen Base in der Reaktionslösung gelöst sein muss. Diese Löslichkeit nimmt jedoch deutlich mit der Temperatur ab. Möglich ist, dass die Bildung der Milchsäure bei sehr niedriger Basenkonzentration deutlich gehemmt wird, sodass die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur scheinbar vernachlässigbar ist. Begründet werden könnte dieser Aspekt durch eine genauere Bestimmung des pH-Wertes der Reaktionslösung beispielsweise durch eine online durchgeführte Messung. Deutlich fallen auch die unterschiedlichen Schätzwerte der Reaktionsordnungen in Bezug auf Wasserstoff bei Betrachtung der Druckvariation bei einer Betriebstemperatur von 170 °C bzw. bei einer Betriebstemperatur von 190 °C auf. Bei 170 °C nehmen die Reaktionsordnungen negative Werte an, was auf eine Hemmung der Reaktionen durch den vorhandenen Wasserstoff hinweist. Der Grund hierfür kann die Dehydrierung des Xylitols analog zu Abbildung 2.15 sein, welche den ersten Reaktionsschritt der Xylitol-Umsetzung darstellt. Da die Löslichkeit des Wasserstoffes mit steigender Temperatur und steigendem Druck stark zunimmt, war bei einer Betriebstemperatur von 190 °C mit einer deutlich stärkeren Hemmung der Reaktionen zu rechnen. Durch die Erhöhung der Temperatur nimmt jedoch auch die Menge an gelöster Base ab. Eine Verlagerung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Xylitol-Umsetzung von der Dehydrierung zu der basekatalysierten Retro-Aldol-Spaltung ist möglich. In den nachfolgend ablaufenden Reaktionsschritten wird der vorhandene Wasserstoff verbraucht, was zu positiven Reaktionsordnungen führt. Eine Anpassung der Druckvariation beider Temperaturen ist somit nur unter Einbuße der Genauigkeit des kinetischen Modells möglich.

Tabelle 6.9: Ergebnis der Parameterschätzung für die Xylitol-Hydrogenolyse.

Modell- parameter	Modell- wert	Schätz- wert	Standard- abweichung	Vetrauensintervall (95 %)	Einheit
$k_{0,1}$	0				$\text{mol}^{1-n_1-m_1} \text{L}^{n_1+m_1} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,2} \cdot 10^6$	1,15	1,14	0,05	$\pm 0,09$	$\text{mol}^{1-n_2-m_2} \text{L}^{n_2+m_2} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,3} \cdot 10^6$	3,17	3,17	0,05	$\pm 0,09$	$\text{mol}^{1-n_3-m_3} \text{L}^{n_3+m_3} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,4} \cdot 10^6$	0,21	0,21	1,38	$\pm 2,71$	$\text{mol}^{1-n_4-m_4} \text{L}^{n_4+m_4} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,5}$	0	0			$\text{mol}^{1-n_5-m_5} \text{L}^{n_5+m_5} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,6} \cdot 10^1$	0,33	0,333	2,50	$\pm 4,91$	$\text{mol}^{1-n_6-m_6} \text{L}^{n_6+m_6} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,7} \cdot 10^3$	0,77	0,77	5,82	$\pm 11,40$	$\text{mol}^{1-n_7-m_7} \text{L}^{n_7+m_7} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,8} \cdot 10^{-14}$	0,69	0,69	7,14	$\pm 14,00$	$\text{mol}^{1-n_8-m_8} \text{L}^{n_8+m_8} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,9} \cdot 10^3$	0,34	0,34	2,63	$\pm 5,16$	$\text{mol}^{1-n_9-m_9} \text{L}^{n_9+m_9} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$k_{0,10} \cdot 10^6$	0,28	0,28	2,10	$\pm 4,13$	$\text{mol}^{1-n_{10}-m_{10}} \text{L}^{n_{10}+m_{10}} \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$E_{a,6}$	103,39		9,06	$\pm 17,77$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{a,7}$	123,74		9,09	$\pm 17,84$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{a,8}$	0				$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{a,9}$	123,71		9,90	$\pm 19,41$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{a,10}$	148,90		9,12	$\pm 17,89$	$\text{kJ mol}^{-1}$
$n_6$	0,5	0,54	0,01	$\pm 0,02$	-
$n_7$	0,5	0,57	0,01	$\pm 0,02$	-
$n_8$	0,5	0,53	0,02	$\pm 0,03$	-
$n_9$	0,5	0,51	0,01	$\pm 0,02$	-
$n_{10}$	0,8	0,80	0,03	$\pm 0,06$	-
$m_6^{13}$	0,2	-0,16	0,02	$\pm 0,03$	-
		0,40	0,02	$\pm 0,05$	-
$m_7^{13}$	0,3	-0,18	0,02	$\pm 0,03$	-
		0,72	0,02	$\pm 0,05$	-
$m_8^{13}$	0,2	-0,1	0,03	$\pm 0,06$	-
		0,05	0,10	$\pm 0,20$	-
$m_9^{13}$	0,1	-0,06	0,01	$\pm 0,03$	-
		0,12	0,02	$\pm 0,03$	-
$m_{10}^{13}$	0,1	-0,08	0,07	$\pm 0,14$	-
		0,22	0,09	$\pm 0,17$	-
$n_{\text{OH},1}$	2,0	2,01	0,06	$\pm 0,11$	-
$n_{\text{OH},2}$	4,8	4,83	0,03	$\pm 0,06$	-
$K_{\text{MS},2}$	5,8	6,48	0,22	$\pm 0,43$	$\text{L mol}^{-1}$
$K_{\text{OH},1}$	1264,0	1263,93	2,22	$\pm 4,36$	$\text{L mol}^{-1}$
$K_{\text{OH},2}$	2788,0	2787,75	1,67	$\pm 3,27$	$\text{L mol}^{-1}$

<sup>13</sup>Die jeweils oberen Ergebnisse resultieren aus der Anpassung der Druckvariation bei 170 °C, während die jeweils unteren Ergebnisse aus der Anpassung der Druckvariation bei 190 °C resultieren.

In Analogie zur Glycerin-Kinetik ist auch bei der Xylitol-Kinetik die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Katalysatormasse in die modifizierte Reaktionszeit integriert und wird nicht gesondert aufgeführt. In Abbildung 6.14 sind die Anpassungsergebnisse für die Variation der Eingangskonzentration der Xylitol-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) dargestellt. Es wird deutlich, dass mit dem kinetischen Modell und den ermittelten Parametern eine gute mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik und der gemessenen Konzentrationsverläufe möglich ist. Geringfügige Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Konzentrationen zeigen sich lediglich bei den durchgeführten Hydrierexperimenten, bei denen eine Eingangskonzentration des Xylitols von 20 Gew.% bzw. 30 Gew.% verwendet wurde.

Ebenso erfolgte die Auftragung der Modelldaten in Abhängigkeit von den Messdaten in Paritätsdiagrammen (vgl. Abbildung A.22). Hierbei wird deutlich, dass besonders die Anpassungen für Xylitol, Ethylenglycol und Propylenglycol gut mit den Messwerten überein stimmen (Abweichung  $\pm 10\%$ ). Auch für einen Großteil der Modellwerte für die Glycerin- und die Milchsäure-Konzentrationen ist die Abweichung gering (Abweichung  $\pm 10\%$ ). Höhere Abweichungen von den Messwerten zeigen nur die Modelldaten der Milchsäure-Konzentration bei einer Xylitol-Eingangskonzentration von 20 Gew.% sowie die Modelldaten für die Glycerin-Konzentration bei Xylitol-Eingangskonzentrationen von 20 Gew.% und 30 Gew.% (Abweichung  $\pm 20\%$ ).



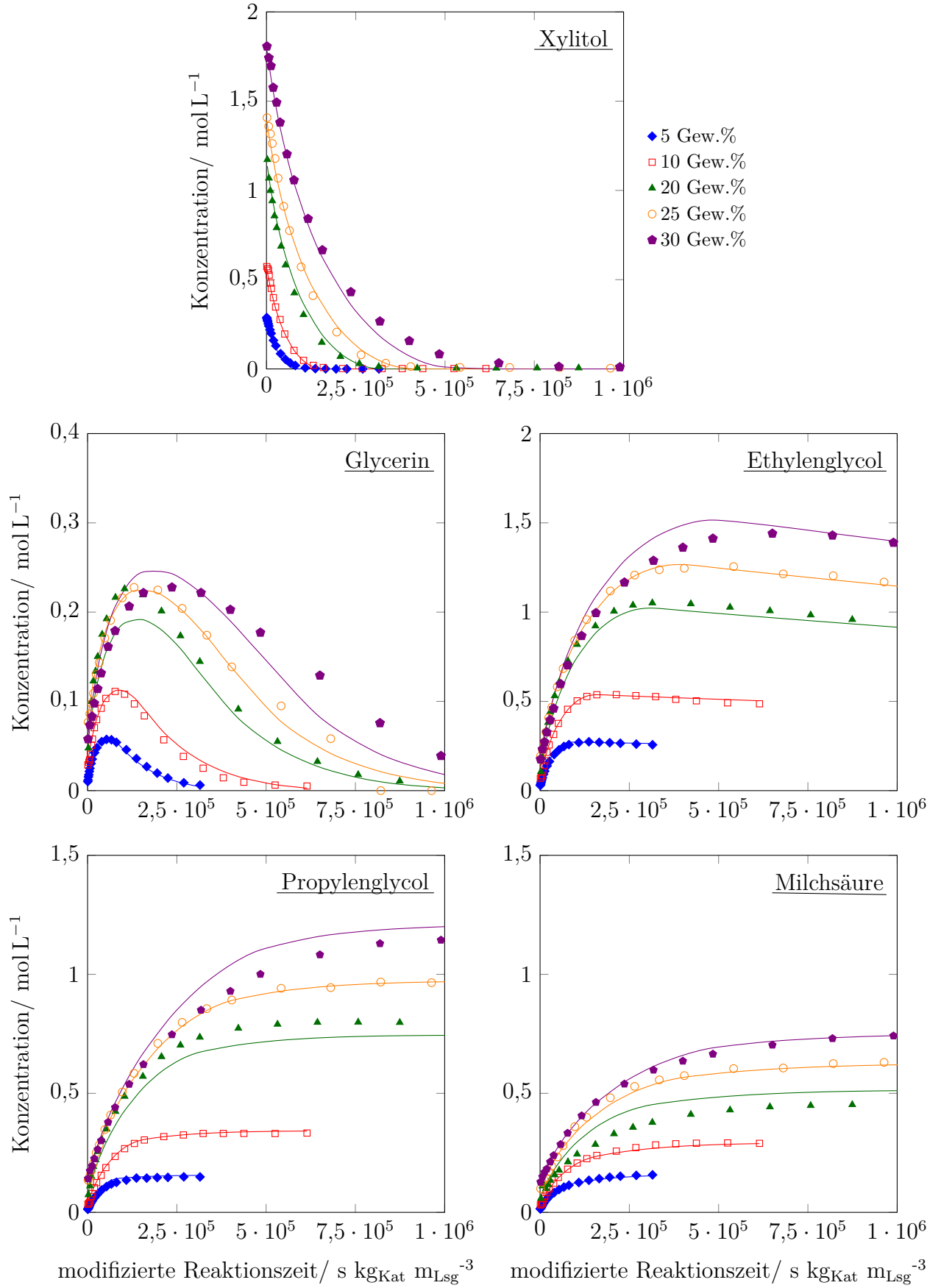


Abbildung 6.14: Anpassung für die Variation der Eingangskonzentration bei der Xylitol-Hydrogenolyse ( $T=170$  °C,  $p=80$  bar,  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

Die Ergebnisse der Anpassung für die Druckabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse bei einer konstanten Betriebstemperatur von 170 °C sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Hierbei ist festzustellen, dass trotz der Anpassung der Kinetik mit Reaktionsordnungen des Wasserstoffes, die für diesen Temperaturbereich nicht optimal gewählt werden konnten, eine gute Übereinstimmung zwischen den Modellwerten und den Messdaten besteht.

Die Päritätsdiagramme zur Druckabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse zeigen eine leicht erhöhte Abweichung der Anpassungsergebnisse zu den Messdaten im Vergleich zu den zuvor betrachteten Konzentrationsverläufen (vgl. Abbildung A.23). Es fällt auf, dass die Anpassungen bei allen Komponenten (Xylitol, Glycerin, EG, PG und Milchsäure) für hohe Konzentrationen weiterhin eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten zeigen (Abweichung  $\pm 10\%$ ). Im Bereich geringer Konzentrationen, d.h. für Glycerin hauptsächlich  $<0,05\text{ mol L}^{-1}$ , für Xylitol und EG  $<0,4\text{ mol L}^{-1}$ , für PG  $<0,3\text{ mol L}^{-1}$  sowie für Milchsäure  $<0,2\text{ mol L}^{-1}$ , sind Abweichungen von maximal  $\pm 20\%$  vorhanden. Demnach kann die Druckabhängigkeit der Reaktionskinetik gut mit dem ermittelten Modell wiedergegeben werden.

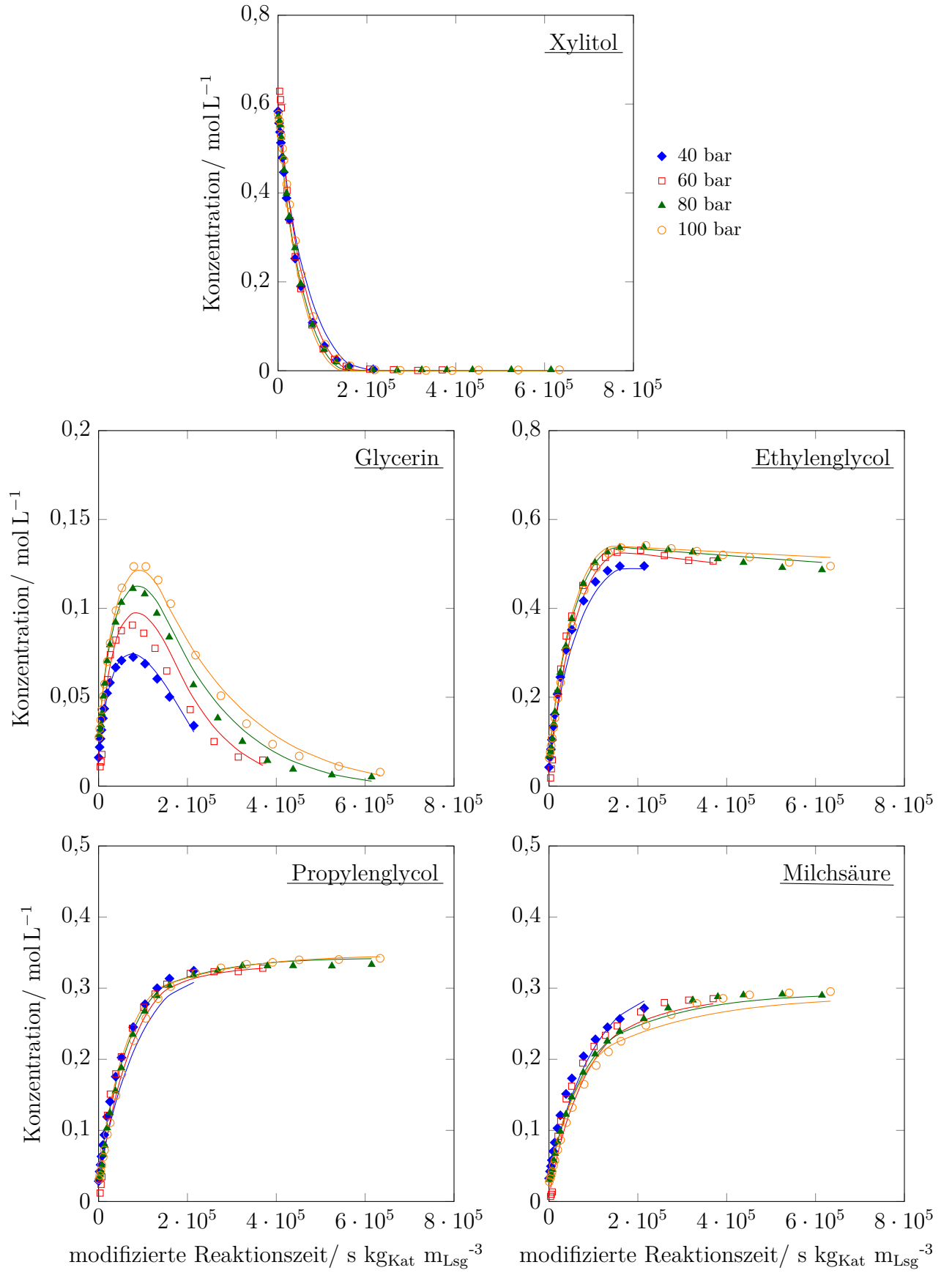


Abbildung 6.15: Anpassung der Druckabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

Die Abbildung 6.16 zeigt die Anpassungsergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse. Es wird deutlich, dass die experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe der einzelnen Komponenten gut mit Hilfe des kinetischen Modells wiedergegeben werden können. Eine geringfügige Abweichung der Modellwerte von den Messdaten liegt nur bei einer Temperatur von 200 °C vor. Dies könnte mit dem frühzeitigen Ende des Hydrierversuches bedingt durch den vollständigen Verbrauch der festen Base und die damit einhergehende Stagnation aller Reaktionen zusammenhängen.

Ebenso wurden Paritätsdiagramme für die Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse erstellt (siehe Abbildung A.24). Es wird deutlich, dass besonders die Anpassung des Propylenglycols gut mit den Messwerten übereinstimmt (Abweichung  $\pm 10\%$ ). Auch für die Anpassungen des Ethylenglycols und der Milchsäure beträgt die Abweichung von den Messwerten größtenteils  $\pm 10\%$ . Einzig die Modellwerte, die bei einer Betriebstemperatur von 200 °C bestimmt wurden zeigen eine größere Abweichung von den Messdaten (Abweichung  $\pm 20\%$ ). Auch bei geringen Konzentrationen des Ethylenglycols ( $<0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ) treten Abweichungen von bis zu 20 % auf. Bei Betrachtung des Paritätsdiagrammes für die Xylitol-Konzentration fällt auf, dass hohe Konzentrationen  $>0,3 \text{ mol L}^{-1}$  gut angepasst werden können (Abweichung  $\pm 10\%$ ), während geringe Konzentrationen teilweise höhere Abweichungen aufweisen. Für die Anpassung der Glycerin-Konzentration beträgt die Abweichung zwischen den berechneten und den gemessenen Konzentrationen  $\pm 20\%$ . Insgesamt kann jedoch auch die Temperaturabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse gut mit dem ermittelten Modell wiedergegeben werden.

Die weiteren Anpassungsergebnisse und Paritätsdiagramme der Xylitol-Hydrogenolyse d.h. die Variation des Druckes bei einer Betriebstemperatur von 190 °C und einer Xylitol-Konzentration von 10 Gew.%, die Variation des Druckes bei einer Betriebstemperatur von 170 °C und einer Xylitol-Konzentration von 30 Gew.% sowie die Variation der Konzentration bei einer Betriebstemperatur von 170 °C, einem Betriebsdruck von 80 bar und einem Katalysator/Xylitol-Verhältnis von  $0,050 \text{ gKat/gXyl}$  sind ebenso im Anhang zu finden (siehe Abschnitt A.11).

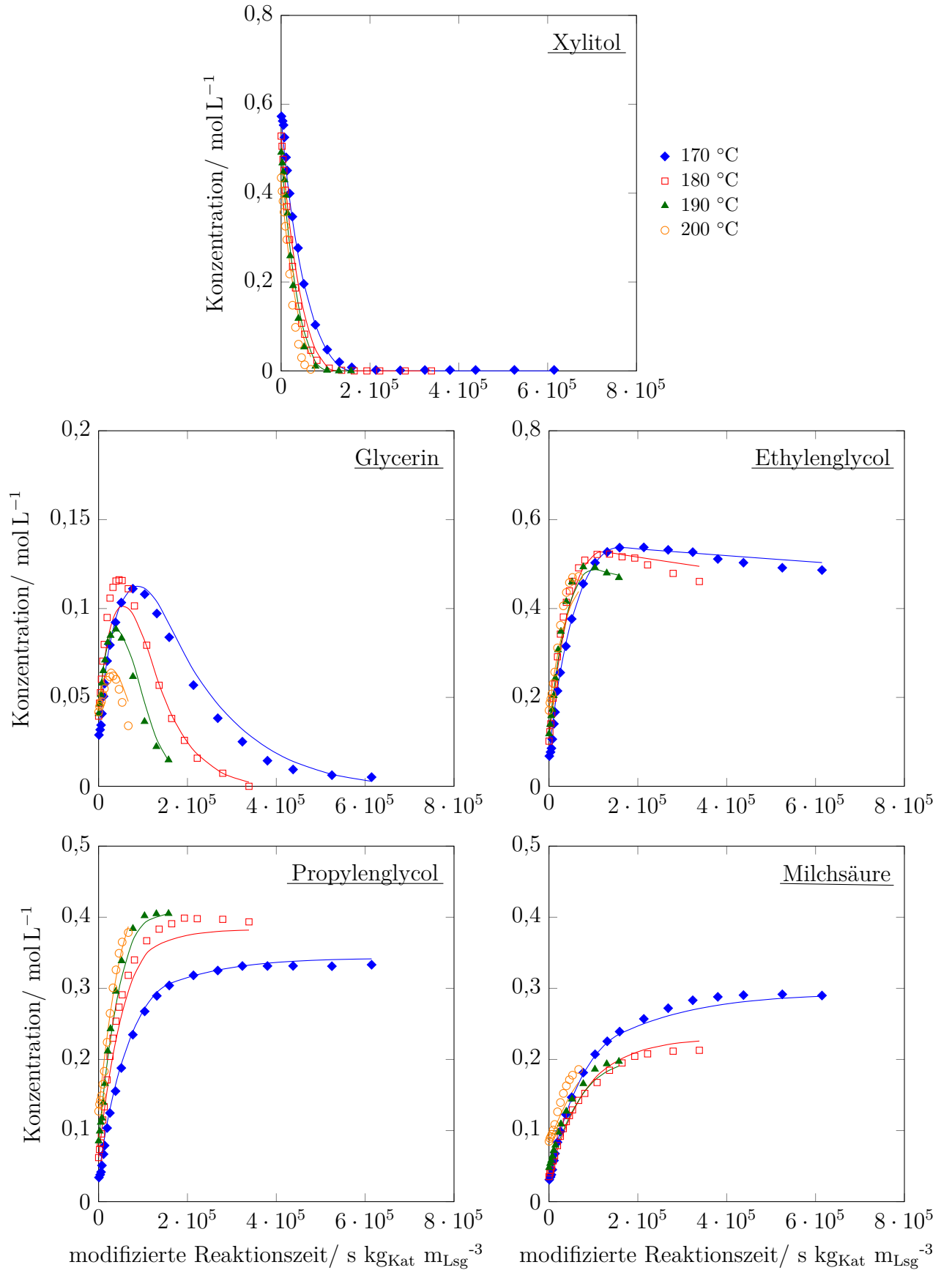


Abbildung 6.16: Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse ( $p=80$  bar, 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

## 6.2 Reaktormodellierung

Im Folgenden erfolgt die Auswahl möglicher Reaktorkonzepte für die Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung und die Auslegung dieser Reaktoren im technischen Maßstab. Allgemein muss bei der Auslegung eines Reaktors zunächst entschieden werden, welche Reaktorart (z.B. kontinuierlich oder absatzweise, Suspensionsreaktor oder fest angeordneter Katalysator) betrachtet werden soll. Als Beispiele für Suspensionsreaktoren werden nachfolgend der absatzweise und der kontinuierlich betriebene Rührkessel sowie die Rührkesselskaskade und der Strahlschlaufenreaktor bewertet. Beispielhaft für eine Festbettanordnung des Katalysators werden der Rieselbett- und der Monolithreaktor vorgestellt. Zudem müssen die entsprechenden Materialbilanzen für die Reaktionslösung und das Katalysatorpellet, sowie die Energiebilanz für die Flüssigphase aufgestellt und miteinander gekoppelt werden. Anschließend ist die Modellierung des Reaktors bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Konzentration des Eduktes, Temperatur und Druck) möglich.

Bei dem vorliegenden Reaktionssystem handelt es sich um ein dreiphasiges System. Hierbei steht die Gasphase, die einen der Reaktanden enthält, im Gleichgewicht mit der Flüssigphase, in der die weiteren Reaktanden vorliegen. Die chemischen Reaktionen finden einerseits an einem festen Katalysator statt und sind andererseits homogen durch den gelösten Anteil der festen Base katalysiert. Dabei werden der gasseitige und flüssigkeitsseitige Stoffübergang an der Gas-Flüssigkeit-Grenzschicht und der flüssigkeitsseitige Stoffübergang an der Partikeloberfläche berücksichtigt. Zudem finden innerhalb des Katalysatorpartikels innere Stofftransportprozesse und die chemischen Reaktionen statt. Für die Stoffwerte werden vereinfachend die Werte von Wasser angenommen. Die genaue Bestimmung der Stoffdaten der komplexen Reaktionsmischung gestaltet sich als problematisch, da sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches durch die ablaufenden Reaktionen kontinuierlich ändert und die eingestellten Betriebsparameter das Reaktionssystem zudem stark beeinflussen. Da die leichtflüchtigen Komponenten nur in sehr geringen Mengen in die Gasphase übergehen und die gebildete Menge an Gasphasenprodukten gering ist, werden bei der Bestimmung der Stoffdaten für die Gasphase nur die beiden Komponenten Wasserstoff und Wasser berücksichtigt.

### 6.2.1 Rührkesselreaktoren

Die Beschreibung der Xylitol-Hydrogenolyse an einem suspendierten Katalysator in einem Rührkesselreaktor, der sowohl absatzweise, kontinuierlich oder als Rührkesselskaskade betrieben werden kann, erfolgt mit Hilfe des heterogenen Modells eines ideal durchmischten Rührkessels.

Dabei wird zwischen der Gas-, der Flüssig- und der Feststoffkonzentration unterschieden. Ebenso werden die Konzentrationsgradienten innerhalb der Katalysatorpartikel berücksichtigt. Bei den Laborversuchen war keine Änderung der Systemtemperatur durch die ablaufenden chemischen Reaktionen zu beobachten, was die Aufstellung eines isothermen Modells rechtfertigt. Jedoch muss beim Scale-Up des Reaktors berücksichtigt werden, dass sich das Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zum Volumen der Reaktionslösung signifikant ändert, wodurch auch die Berücksichtigung der Wärmetönung in den Reaktormodellen notwendig wird.

## Materialbilanzen

Die Änderung der Konzentration einer Komponente  $i$  in der Flüssigkeit setzt sich im Falle des absatzweise betriebenen Rührkessels zusammen aus dem eintretenden Stoffstrom von Seiten der Gasphase und dem austretenden Stoffstrom zum Katalysator (vgl. Abbildung 2.16). Für die Modellierung des kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktors bzw. der Rührkesselkaskade muss zusätzlich die Verweilzeit der Reaktanden und Produkte im Reaktor berücksichtigt werden. Während bei der Bilanzierung des Wasserstoffes der Stoffübergang zwischen Gas- und Flüssigphase berücksichtigt werden muss, kann dieser bei der Bilanzierung der in der Flüssigphase vorliegenden Reaktanden (Xylitol, Ethylen- und Propylenglycol, Glycerin und Milchsäure) vernachlässigt werden.

$$\underbrace{\frac{dc_{i,b}}{dt}}_{\text{Bilanz}} = \underbrace{\frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{1}{V_L}}_{\text{Flüssigphase}} = \underbrace{a_{\text{Kat}} \cdot k_{i,\text{LS}} \cdot (c_{i,s} - c_{i,b})}_{\text{Stoffübergang Fl.-Fest}} + \underbrace{\frac{1}{\tau} \cdot (c_{i,\text{in}} - c_{i,b})}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{a_{\text{GL}} \cdot k_{i,\text{GL}} \cdot (c_{i,b}^* - c_{i,b})}_{\text{Stoffübergang G.-Fl.}} \quad (6.38)$$

Als Randbedingung gilt dabei, dass zu Reaktionsbeginn keine Produkte vorliegen. Weiterhin entspricht die Start-Konzentration an Xylitol zu Reaktionsbeginn der Konzentration der Vorlagelösung. Außerdem herrscht zu Beginn der Reaktion in der Flüssigphase die Gleichgewichtskonzentration an Wasserstoff. Für die Rührkesselkaskade gilt weiterhin, dass die Konzentration in Reaktor  $K$  der Eingangskonzentration in Reaktor  $K+1$  entspricht.

$$c_{i,b}^0 = c_{i,b}(t=0) = 0 \quad (6.39)$$

$$c_{\text{Xyl},b}^0 = c_{\text{Xyl},b}(t=0) \quad (6.40)$$

$$c_{\text{H}_2,b}^0 = c_{\text{H}_2,b}(t=0) = c_{\text{H}_2,b}^* \quad (6.41)$$

$$c_{i,b}(K) = c_{i,\text{in}}(K+1) \quad (6.42)$$

Im Katalysatorpartikel finden die chemischen Reaktionen  $j$  der Xylitol-Hydrogenolyse statt. Diese werden von den Stofftransportvorgängen innerhalb der Katalysatorporen überlagert, die mit Hilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{ij,\text{eff}}$  beschrieben werden. Die Konzentration der einzelnen Komponenten innerhalb des kugelförmigen Katalysatorpellets ist als Funktion der Ortskoordinate  $z$  in Gleichung 6.43 definiert.

$$\underbrace{\frac{dc_{i,p}}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{D_{ij,\text{eff}} \cdot \left( \frac{d^2 c_{i,p}}{dz^2} + \frac{2}{z} \cdot \frac{dc_{i,p}}{dz} \right)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\sum_{j=1}^n \nu_{i,j} \cdot r_j}_{\text{Reaktion}} \quad (6.43)$$

Die Verknüpfung der Flüssigphasenbilanz mit dem Katalysatorpellet erfolgt mit Hilfe der Randbedingung für die Oberfläche des Katalysators (Gleichung 6.44). Dabei gilt, dass die aus der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche transportierte Stoffmenge innerhalb des Katalysatorpellets vollständig durch die chemischen Reaktionen umgesetzt wird. Die Korrelationen zur Bestimmung der Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_{i,GL}$  und  $k_{i,LS}$  sowie des binären Diffusionskoeffizienten  $D_{ij}$  befinden sich im Anhang (vgl. Abschnitt A.12 und Abschnitt A.13). Die Gleichung zur Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{ij,\text{eff}}$  ist in Abschnitt 2.3.2 angegeben. Als weitere Randbedingung gilt im Katalysatorinneren, dass aus Symmetriegründen die örtliche Ableitung der Konzentration im Zentrum des Partikels ( $z=0$ ) gleich Null ist (Gleichung 6.45).

$$0 = a_{\text{Kat}} \cdot k_{i,LS} \cdot (c_{i,b} - c_{i,s}) + \sum_{j=1}^n \nu_{i,j} \cdot r_j \cdot \eta_{j,\text{Kat}} \quad (6.44)$$

$$\left. \frac{dc_{i,p}}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (6.45)$$

Zur Beschreibung der Porendiffusion und des daraus resultierenden Konzentrationsprofils im Katalysatorpartikel wird der sogenannte Katalysatorwirkungsgrad  $\eta_{j,\text{Kat}}$  eingeführt. Dieser wird in Gleichung 6.46 über den Quotienten aus der mittlere Reaktionsgeschwindigkeit im Katalysatorpellet (vgl. Gleichung 6.47) und der Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche berechnet.

$$\eta_{j,\text{Kat}} = \frac{\bar{r}}{r_{j,s}} \quad (6.46)$$

$$\bar{r} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_0^{\text{Radius}} (r_j \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_p^2) dr_p \quad (6.47)$$

Um den Einfluss der äußeren Stofftransporteinflüsse auf die Reaktionen beurteilen zu können wurden die Wirkungsgrade für die Transportvorgänge von der Gas- in die Flüssigphase und von der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche bestimmt. Der Wirkungsgrad des Stoffüberganges



an der Gas-Flüssigkeit-Phasengrenze wird aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit in der Flüssigphase zur maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit an dieser Phasengrenze bei der Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes berechnet.

$$\eta_{j,GL} = \frac{r_j(c_{H_2} = c_{H_{2,L}})}{r_j(c_{H_2} = c_{H_2}^*)} \quad (6.48)$$

Der Wirkungsgrad für den Stofftransport aus dem Kern der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche wird aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit in der Flüssigphase zur Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche berechnet.

$$\eta_{j,LS} = \frac{r_j(z = r_p)}{r_j(c_i = c_{i,L})} \quad (6.49)$$

## Energiebilanzen

Die instationäre Energiebilanz der Rührkesselreaktoren (absatzweise bzw. kontinuierlich) ist in Gleichung 6.50 dargestellt. Dabei ist der Akkumulationsterm unter anderem von der Wärmekapazität der Reaktanden  $c_{p,j}$  abhängig. Die Wärmezufuhr bzw. abfuhr erfolgt über die Wärmeaustauschfläche  $A_W$  und den Wärmedurchgangskoeffizienten  $k_W$ , wobei als Triebkraft die Differenz zwischen Wandtemperatur  $T_W$  und Temperatur der Reaktionslösung  $T$  wirkt. Eine Temperaturerhöhung findet durch die chemischen Reaktionen sowie die durch den Rührer eingebrachte Leistung  $P_{\text{Rührer}}$  statt.

$$\underbrace{V_L \cdot \rho_L \cdot c_{p,j} \cdot \frac{dT}{dt}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{\dot{V}_{\text{in}} \cdot \rho_L \cdot c_{p,j} \cdot (T_0 - T)}_{\text{Wärme über Stoffstrom}} + \underbrace{V_L \cdot \sum_{j=1}^n (-\Delta_R H)_j \cdot r_j}_{\text{Reaktion}} \quad (6.50)$$

$$- \underbrace{k_W \cdot A_W \cdot (T - T_W)}_{\text{Wärmeabfuhr}} + \underbrace{P_{\text{Rührer}}}_{\text{Leistung}} \quad (6.51)$$

Die Reaktionsenthalpien der gelösten Stoffe  $\Delta_R H_j$  werden dazu nach Gleichung 6.52 bestimmt. Sowohl bei den Edukten als auch bei den Produkten sind Daten bezüglich der Bildungsenthalpien der gelösten Stoffe  $\Delta_F H_i$  und deren Wärmekapazitäten notwendig (s. Anhang Abschnitt A.12).

$$\Delta_R H_j = \sum_{i=1}^n \nu_{i,j} \cdot \left( \Delta_F H_i + \int_{T_{\text{ref}}}^T c_{p,i} dT \right) \quad (6.52)$$

Der Leistungseintrag des Rührers in die Rührkesselreaktoren kann nach Gleichung 6.53 berechnet werden [98]. Die Bestimmung der Newton-Zahl für einen Begasungsrührer (Hohlwellen-/Rohrrührer) in niedrigviskosen Flüssigkeiten erfolgt nach Gleichung 6.54 [159].

$$P_{\text{Rührer}} = Ne \cdot \rho_L \cdot n^3 \cdot d^5 \quad (6.53)$$

$$Ne = [0,24 + \exp(-0,317 \cdot Fr - 0,616)] \cdot \left(\frac{h}{d}\right)^{0,25} \quad (6.54)$$

mit

$$Fr = \frac{n^2 \cdot d}{g} \quad (6.55)$$

### 6.2.2 Rohrreaktoren

Die Beschreibung der Xylitol-Hydrogenolyse in einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor, bei dem der Katalysator suspendiert, als Rieselbett oder als Monolith vorliegen kann, erfolgt mit Hilfe des heterogenen Modells eines idealen Rohrreaktors. Der Strahlschlaufenreaktor wird hierbei durch einen Rohrreaktor mit anteiliger Rückführung der Reaktanden angenähert. Dabei beschreibt das Rezyklierungsverhältnis  $RR$  das Verhältnis von zurückgeführtem Volumenstrom, zum entnommenen Produktvolumenstrom.

$$RR = \frac{\dot{V}_{\text{Rück}}}{\dot{V}_{\text{Produkt}}} \quad (6.56)$$

### Materialbilanzen

Für die Modellierung der kontinuierlich durchströmten Rohrreaktoren (Rieselbett-, Monolith- und Strahlschlaufenreaktor) entspricht die Änderung der Konzentration einer Komponente  $i$  in der Flüssigphase über die Reaktorlänge (Ortskoordinate  $x$ ) der Summe aus dem eintretenden Stoffstrom von Seiten der Gasphase, dem austretenden Stoffstrom zum Katalysator und einem Term, der den Stoffübergang durch Konvektion berücksichtigt.

$$\underbrace{\frac{dc_{i,b}}{dx}}_{\text{Bilanz}} = \underbrace{\frac{dn_i}{dx} \cdot \frac{1}{V_L}}_{\text{Flüssigphase}} = \underbrace{-u_L \cdot \frac{dc_{i,b}}{dx}}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{a_{\text{Kat}} \cdot k_{i,LS} \cdot (c_{i,s} - c_{i,b})}_{\text{Stoffübergang Fl.-Fest}} + \underbrace{a_{\text{GL}} \cdot k_{i,GL} \cdot (c_{i,b}^* - c_{i,b})}_{\text{Stoffübergang G.-Fl.}} \quad (6.57)$$

Die Materialbilanz des Katalysatorpartikels, sowie die Korrelation zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten können dabei analog zu den Gleichungen der Rührkesselreaktoren bestimmt werden (vgl. Abschnitt 6.2.1). Die Gleichungen zur Bestimmung der Stoffdurchgangskoeffizienten von

der Gas- in die Flüssigphase und von der Flüssigphase an die Katalysatoroberfläche sind für die entsprechenden Reaktoren im Anhang aufgeführt (siehe Abschnitt A.13). Für den Strahlschlaufenreaktor gilt im Gegensatz zu den anderen Reaktoren die in Gleichung 6.58 definierte Randbedingung für die Konzentrationen am Reaktoreingang ( $x = 0$ ). Hierbei setzt sich die Eingangskonzentration der einzelnen Komponenten zu einem Teil aus der Konzentration der Komponente im Feed und zu  $RR$  Anteilen aus der Konzentration in der Rückführung zusammen.

$$c_{i,b}(x = 0) = \frac{c_{i,b}(x = 0) + RR \cdot c_{i,b}(x = L)}{1 + RR} \quad (6.58)$$

Im Gegensatz zu den Rührkesselreaktoren, bei denen der gasförmige Wasserstoff kontinuierlich nachdosiert werden kann, wird bei den Rohrreaktoren am Reaktorbeginn ein definierter Wasserstoff-Volumenstrom kontinuierlich eingespeist. Dieser Wasserstoff wird jedoch durch die ablaufenden Reaktionen verbraucht, wodurch sich der entsprechende Stoffmengenstrom über die Reaktorlänge reduziert. Die bis zu einer Reaktorlänge  $x$  umgesetzte Stoffmenge des Wasserstoffs  $n_{GL}$  kann mit Hilfe von Gleichung 6.59 berechnet werden. Bei Betrachtung der Massenbilanzen von Gas- und Flüssigphase nimmt die Masse der Gasphase um die entsprechende Wasserstoffmenge ab, während die Flüssigphase durch die ablaufenden Reaktionen um diese Menge zunimmt (vgl. Gleichung 6.60 und Gleichung 6.61). Bei der Bilanzierung der Gasphase muss zudem die Verdampfung des Wassers berücksichtigt werden, die sich mit der Reaktionstemperatur über die Reaktorlänge ändert.

$$n_{GL}(x) = \int_0^x k_{H_2,GL} \cdot (c_{H_2,b}^* - c_{H_2,b}) \cdot V_L \, dx \quad (6.59)$$

$$\dot{V}_G = \frac{\dot{V}_G^0 \cdot \rho_G^0 - n_{GL}(x) \cdot M_{H_2} + RR \cdot (\dot{V}_G^0 \cdot \rho_G^0 - n_{GL}(x = L) \cdot M_{H_2})}{\rho_G(x) \cdot (1 - y_{H_2O}(x))} \quad (6.60)$$

$$\dot{V}_L = \frac{\dot{V}_L^0 \cdot \rho_L^0 + n_{GL}(x) \cdot M_{H_2} + RR \cdot (\dot{V}_L^0 \cdot \rho_L^0 + n_{GL}(x = L) \cdot M_{H_2})}{\rho_L(x)} \quad (6.61)$$

## Energiebilanzen

Die instationäre Energiebilanz der Rohrreaktoren (Rieselbett-, Monolith- und Strahlschlaufenreaktor) ist in Gleichung 6.62 dargestellt.

$$\underbrace{u_L \cdot \rho_L \cdot c_{p,j} \cdot \frac{dT}{dx}}_{\text{Akkumulation}} = \underbrace{\sum_{j=1}^n (-\Delta_R H)_j \cdot r_j}_{\text{Reaktion}} - \underbrace{k_W \cdot \frac{4}{d_{\text{Reaktor}}} \cdot (T - T_W)}_{\text{Wärmeabfuhr}} \quad (6.62)$$

Bei den Rohrreaktoren werden Pumpen und Kompressoren zur Förderung der, die Reaktanden enthaltenden, fluiden Phasen eingesetzt. Der Leistungsbedarf dieser Pumpen erfolgt unter Berücksichtigung des Druckverlustes und der eingestellten Volumenströme (Gleichung 6.63). Der Druckverlust  $\Delta p_{\text{ges}}$  setzt sich dabei aus dem hydrostatischen Druck zur Überwindung der Reaktorhöhe  $\Delta p_{\text{hyd}}$  und dem Druckverlust  $\Delta p_i$ , den der jeweilige Reaktortyp erzeugt, zusammen. Die Formeln zur Berechnung der reaktorspezifischen Druckverluste sind im Anhang aufgeführt (siehe Abschnitt A.13).

$$P_{\text{Pumpe}} = \Delta p_{\text{ges}} \cdot (\dot{V}_G + \dot{V}_L) \quad (6.63)$$

$$\Delta p_{\text{ges}} = \Delta p_{\text{Reaktor},i} + \Delta p_{\text{hyd}} \quad (6.64)$$

mit

$$\Delta p_{\text{hyd}} = \bar{\rho} \cdot g \cdot h \quad (6.65)$$

## 6.3 Auslegung industrieller Reaktoren und Scale-Up Rechnungen

Die ermittelte Reaktionskinetik und die aufgestellten Reaktormodelle bilden die Grundlage für die Auslegung industrieller Reaktoren und die Durchführung von Scale-Up Rechnungen für die Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung zu den Wertprodukten Ethylen- und Propylenglycol. Als Scale-Up-Faktor wird dabei ein konstanter volumenbezogener Leistungseintrag gewählt [160]. Mit einer mechanischen Leistung von  $5,5 \text{ kW m}^{-3}$  liegt der Laborreaktor im üblichen Rahmen für Rührkesselreaktoren [109]. Der in den Hydrierversuchen verwendete Katalysator kann kommerziell erworben werden. Dennoch ist die Bestimmung der optimalen Partikelgröße, besonders in Hinblick auf die Reaktoren bei denen der kommerzielle Katalysator nicht eingesetzt werden kann (Rieselbett- und Monolithreaktor), notwendig. Diese ergibt sich unter Berücksichtigung von Reaktionsgeschwindigkeit, Diffusionsprozessen und Druckverlustwerten. Weiterhin kann ein Vergleich unterschiedlicher Reaktorkonzepte nur erfolgen, wenn die Reaktionsbedingungen vergleichbar sind. Daher wird zunächst eine Vorauswahl sinnvoller Reaktionsbedingungen getroffen.

### 6.3.1 Vorauswahl geeigneter Reaktionsbedingungen

Um die verschiedenen Reaktoren vergleichen zu können, müssen zunächst geeignete Reaktionsbedingungen für die Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung ermittelt werden. Eine tatsächliche Optimierung der Reaktionsbedingungen kann nicht allein anhand der Reaktoreigenschaften erfolgen, sondern muss auch die Aufarbeitung der Produkte mit einbeziehen. Für die Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen wurden einerseits eine Vielzahl an Hydrierversuchen durchgeführt, andererseits können sie auch über die Simulationsergebnisse des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors ermittelt werden. Da jeder Reaktor eine individuelle Wärmetönung und einen individuellen Druckverlauf aufweist, werden die Simulationen zunächst isotherm und isobar durchgeführt. Insgesamt soll eine jährliche Produktionskapazität von 12.000 t Ethylenglycol erzielt werden. Die benötigte Totzeit zum Befüllen und Entleeren des Reaktors wird mit 1 Stunde festgelegt.

#### Umsatz des Xylitols

Für die Auswahl der Betriebsparameter ist es notwendig einen Xylitol-Umsatz festzulegen, bei dem die Reaktion beendet werden soll. In Abbildung 6.17 sind dazu die Produkt-Ausbeuten und die Rührkesselgröße bei verschiedenen Xylitol-Umsätzen aufgetragen. Bis zu einem Umsatz von ca. 98 % nimmt die Reaktorgröße nahezu linear mit dem Umsatz zu (die Skalierung der Abszisse ist hier zu beachten). Bei Xylitol-Umsätzen über 98 % werden deutlich größere Rührkessel benötigt, um die geforderte Jahresproduktionsmenge an Ethylenglycol herzustellen. Dies ist auf die beinahe exponentielle Erhöhung der Reaktionszeit zurückzuführen, die zu einer Erhöhung des Xylitol-Umsatzes oberhalb von 98 % benötigt wird. Da die Komplexität der Produktaufreinigung zunimmt, je mehr Edukt in der Reaktionsmischung verbleibt, muss ein möglichst hoher Xylitol-Umsatz angestrebt werden. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird daher ein Xylitol-Umsatz von 98 % als geeigneter Betriebsparameter festgelegt. In zukünftigen Betrachtungen muss dieser Reaktorumsatz weiter untersucht und im Zusammenhang mit der Aufarbeitung genauer festgelegt werden.

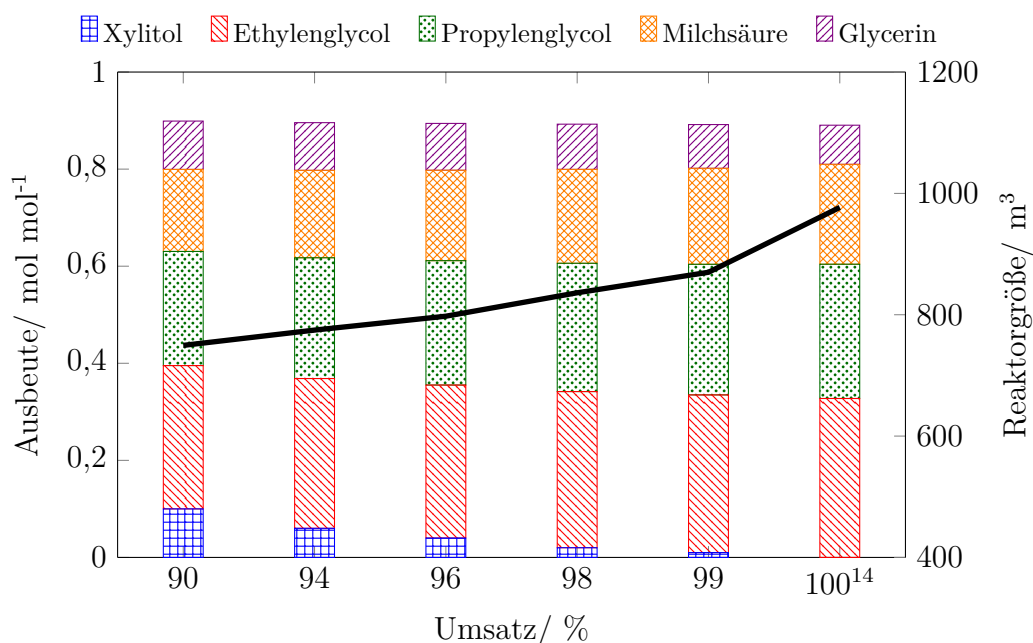


Abbildung 6.17: Darstellung der Produkt-Ausbeuten und der Größe des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors für eine jährliche Produktionsmenge von 12.000 t Ethylenglycol bei unterschiedlichen Xylitol-Umsätzen ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

## Verhältnis von Katalysator zu Xylitol

Als nächster Aspekt muss ein geeignetes Katalysator/Xylitol-Verhältnis festgelegt werden. In Abbildung 6.18 sind dazu die Produkt-Ausbeuten und die Rührkesselgröße bei verschiedenen Katalysator/Xylitol-Verhältnissen aufgetragen. Es wird deutlich, dass sich die Produkt-Ausbeuten bei einer Variation der Katalysatormasse nicht verändern. Aufgrund der erhöhten Katalysatormasse verkürzt sich jedoch die Reaktionszeit zur Produktion der vorgegebenen Ethylenglycolmenge, wodurch die Größe der benötigten Rührkessel mit zunehmender Katalysatormenge linear abnimmt. Daher ist der Einsatz eines möglichst hohen Katalysator/Xylitol-Verhältnisses günstig. Während der experimentellen Untersuchungen wurde mit einem maximalen Verhältnis von 1:15 ( $0,067\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}} \triangleq 0,667\text{ Gew.}\%$  bezogen auf die Reaktionslösung bei einer 10 Gew.%igen Xylitol-Lösung) gearbeitet. Dagegen werden in industriellen Rührkesselreaktoren oftmals Katalysatoranteile von 5 Gew.% bezogen auf die Reaktionslösung verwendet. Durch den nahezu linearen Zusammenhang zwischen Katalysatoranteil und Reaktorvolumen, sollte eine Extrapolation dieses Betriebsparameters von den experimentell untersuchten zu industriell eingesetzten Katalysatoranteilen möglich sein. Dies muss jedoch in zukünftigen Studien ausführlich validiert werden.

<sup>14</sup>nahezu 100 %, Eingabe im Reaktormodell: 99,99999 %

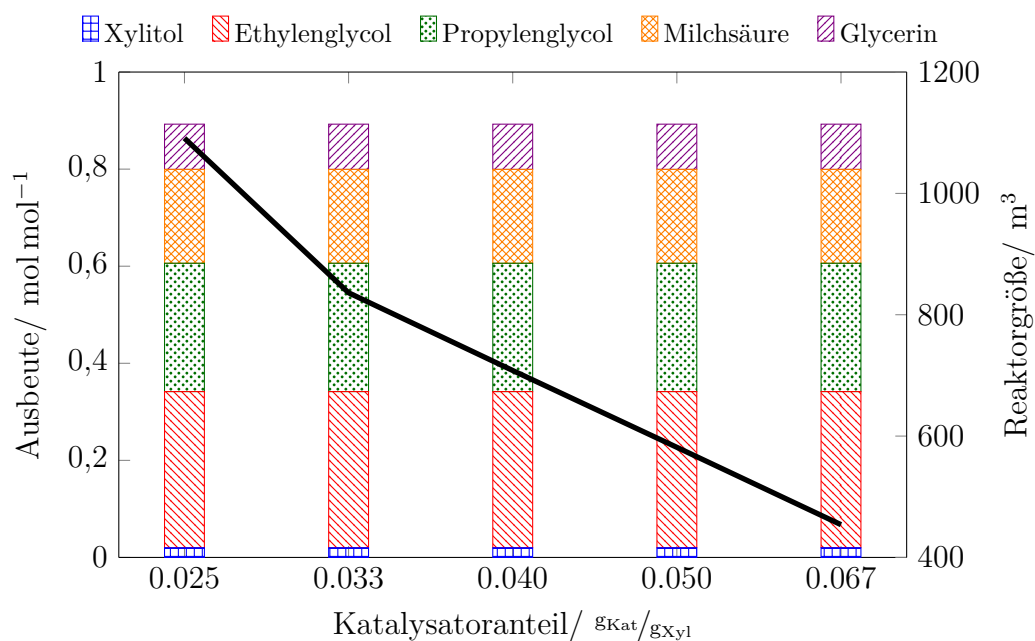


Abbildung 6.18: Darstellung der Produkt-Ausbeuten und der Größe des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors für eine jährliche Produktionsmenge von 12.000 t Ethylenglycol bei unterschiedlichen Kat/Xyl-Verhältnissen ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,2\text{ gBase}/\text{gXyl}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98\text{ \%}$ ).

## Konzentration des Xylitols

Weiterhin muss evaluiert werden, wie hoch die Konzentration der eingesetzten Xylitol-Lösung geeigneterweise ist. Allgemein führt eine Verringerung der Konzentration der eingesetzten Lösung auch zu einer Verringerung der pro Batch eingesetzten Xylitolmenge. Dadurch werden deutlich größere Reaktoren zum Erreichen der geforderten Produktionsmenge an Ethylenglycol benötigt. In den Hydrierversuchen konnte jedoch gezeigt werden, dass bei Erhöhung der Konzentration der eingesetzten Xylitol-Lösung auch eine Erhöhung der Reaktionszeit auftritt (10,7 Stunden bei 30 Gew.% bzw. 10,5 Stunden bei 20 Gew.%). Zur Veranschaulichung dieser Sachverhalte sind in Abbildung 6.19 die Produkt-Ausbeuten und die Rührkesselgröße bei verschiedenen Xylitol-Konzentrationen aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass eine minimale Reaktorgröße bei Einsatz einer 30 Gew.%igen Xylitol-Lösung erzielt wird. Jedoch nimmt mit zunehmender Xylitol-Konzentration auch der Anteil an Nebenkomponenten zu und der Anteil an Zielkomponente Ethylenglycol ab, weshalb die Verwendung einer geringeren Ethylenglycol-Konzentration sinnvoll ist. Daher wird für die nachfolgenden Betrachtungen eine 25 Gew.%ige Xylitol-Lösung verwendet.

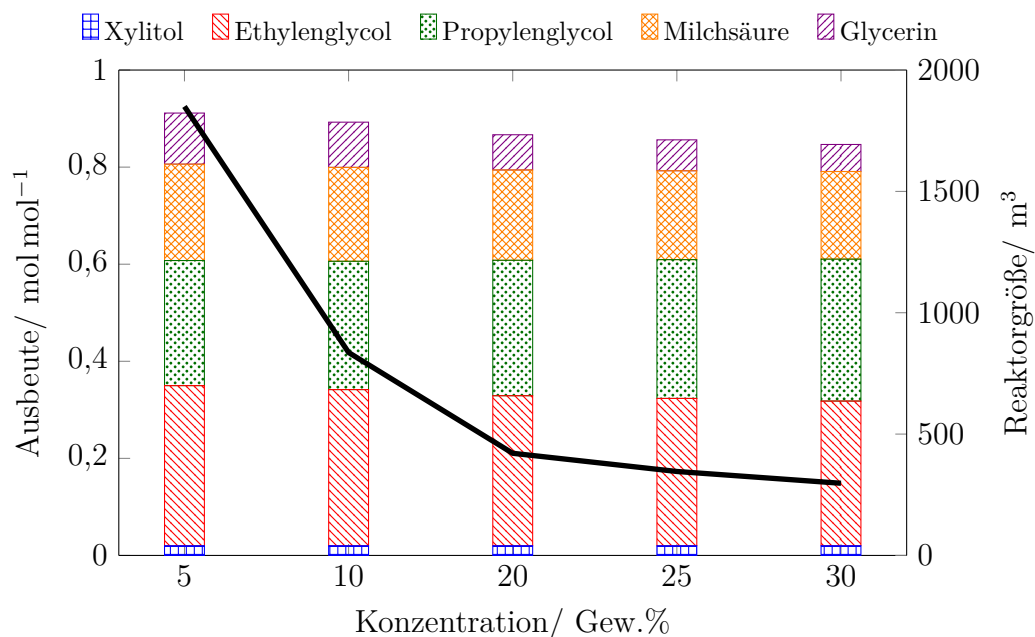


Abbildung 6.19: Darstellung der Produkt-Ausbeuten und der Größe des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors für eine jährliche Produktionsmenge von 12.000 t Ethylenglycol bei unterschiedlichen Xylitol-Konzentrationen ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98\text{ \%}$ ).

## Betriebstemperatur

Zur Auswahl einer geeigneten Betriebstemperatur sind in Abbildung 6.20 die Produkt-Ausbeuten und die Rührkesselgrößen bei verschiedenen Betriebstemperaturen dargestellt. Dabei wird deutlich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur eine schnellere Reaktion und somit eine Abnahme der Reaktorgröße bedingt. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur (Arrhenius-Ansatz) ist eine signifikante Abnahme der Reaktorgröße mit der Temperatur zu erwarten. Dies kann jedoch durch die Modellierung nicht bestätigt werden. Durch die Temperaturerhöhung nimmt die gelöste Menge an Wasserstoff zu. Da die Reaktionen (1) bis (5) durch den gelösten Wasserstoff gehemmt werden, führt eine Zunahme der Löslichkeitskonzentration zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Zudem bedingt eine Erhöhung der Temperatur auch eine Verringerung der gelösten Menge an fester Base. Dadurch verringern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen (4) sowie (6) bis (10). Die resultierenden Reaktorgrößen ergeben sich daher aus der Überlagerung dieser Aspekte. Auch die Bildung von unerwünschten Nebenkomponenten nimmt stark mit der Temperatur zu, wodurch eine Abtrennung der Wertprodukte erschwert ist. Einen sinnvollen Kompromiss zwischen diesen verschiedenen Aspekten bietet daher der Betrieb bei einer Reaktortemperatur von  $190\text{ °C}$ .



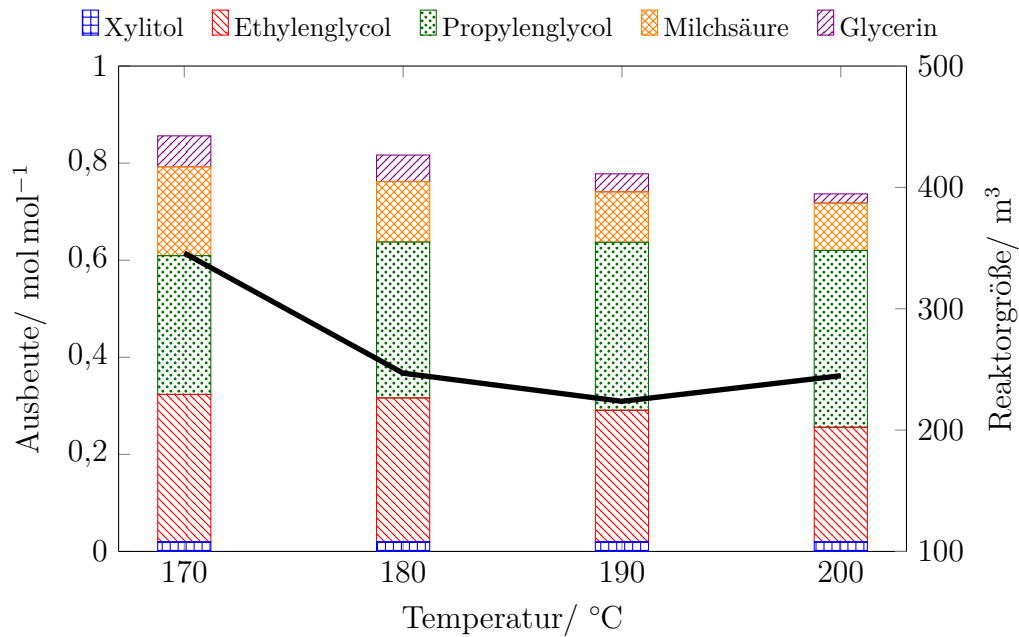


Abbildung 6.20: Darstellung der Produkt-Ausbeuten und der Größe des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors für eine jährliche Produktionsmenge von 12.000 t Ethylenglycol bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen ( $p=80$  bar, 25 Gew.% Xylitol,  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98$  %).

## Betriebsdruck

Zur Auswahl eines geeigneten Betriebsdruckes sind in Abbildung 6.21 die Produkt-Ausbeuten und die Rührkesselgrößen bei verschiedenen Betriebsdrücken dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reaktorgröße mit steigendem Druck abnimmt. Die Veränderungen der Produktausbeuten sind ab einem Betriebsdruck von 60 bar nur noch minimal, wobei sich der Anteil der Nebenkomponten mit steigendem Druck jedoch deutlich verringert. Um die Aufreinigung der Zielprodukte möglichst einfach zu gestalten, sollte der Anteil an Nebenkomponten gering gehalten werden. Jedoch muss auch berücksichtigt werden, dass ein hoher Wasserstoffdruck eine höhere Wandstärke des Reaktors und somit eine Erhöhung der Investitionskosten bedingt. Da die Abnahme der Reaktorgröße mit zunehmendem Druck abflacht, ist ein Betriebsdruck von minimal 80 bar anzustreben.

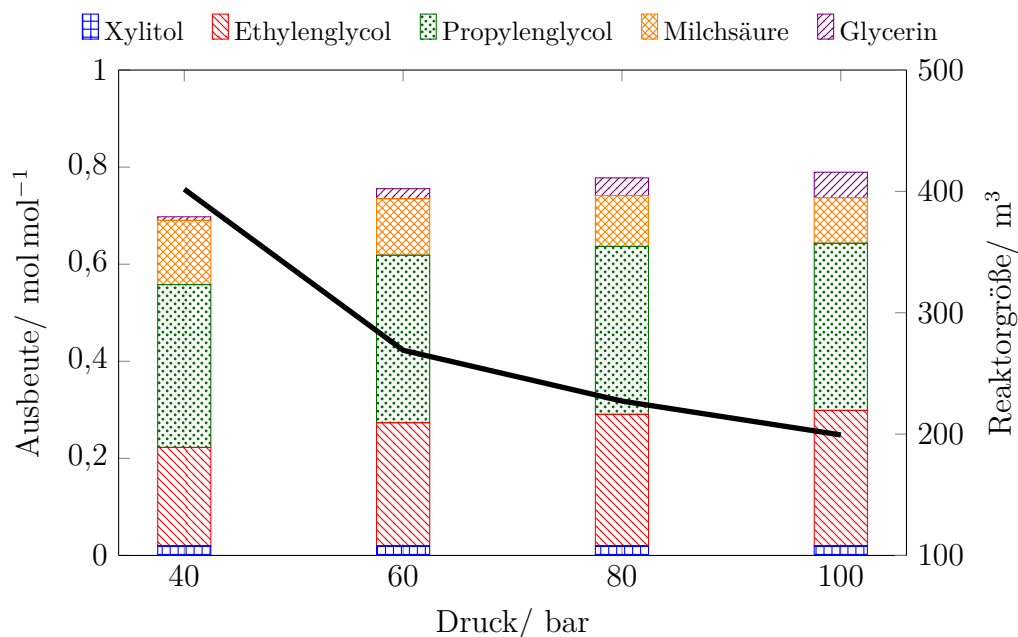


Abbildung 6.21: Darstellung der Produkt-Ausbeuten und der Größe des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors für eine jährliche Produktionsmenge von 12.000 t Ethylenglycol bei unterschiedlichen Betriebsdrücken ( $T=190\text{ °C}$ , 25 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98\text{ \%}$ ).

Als Resultat der durchgeführten Betrachtungen konnten ein Xylitol-Umsatz von 98 %, eine Xylitol-Konzentration der Lösung von 25 Gew.%, ein Druck von 80 bar, eine Temperatur von 190 °C und ein Katalysatoranteil von 5 Gew.% ( $\triangleq 0,211\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) als industriell sinnvolle Betriebsbedingungen identifiziert werden.

## Partikelgröße

Für die Auswahl der Betriebsparameter der Reaktormodellierung ist es weiterhin notwendig eine industriell sinnvolle Partikelgröße des Pulverkatalysators zu bestimmen. Dabei wird einerseits ein möglichst hoher Katalysatorwirkungsgrad durch geringe Partikelgrößen angestrebt, andererseits ist bei größeren Partikel eine bessere Trennung des Katalysators von der Reaktionslösung durch Filtration möglich. In Rührkesselreaktoren mit suspendiertem Pulverkatalysator liegen die üblichen Partikelgrößen bei 20  $\mu\text{m}$  bis 250  $\mu\text{m}$  [110]. Die optimale Partikelgröße kann über die Berechnung des Katalysatorwirkungsgrades als Funktion der Partikelgröße bestimmt werden. Allgemein ergibt sich der Konzentrationsverlauf des Wasserstoffes in Abhängigkeit vom Radius des Katalysatorpartikels aus der Diffusion des Wasserstoffes in die Poren des Partikels und seiner Umsetzung durch die ablaufenden Reaktionen. Im Reaktionsnetzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse werden die Reaktionen (1) bis (5) durch die Anwesenheit von Wasserstoff gehemmt. Je größer der Durchmesser der Katalysatorpartikel ist, desto geringer ist die Konzentration des Wasserstoffes im Kern des Partikels und desto stärker werden diese Reaktionen begünstigt.

Im Gegensatz dazu begünstigt eine hohe Wasserstoffkonzentration die Reaktionen (6) bis (10), wodurch geringe Durchmesser der Katalysatorpartikel bevorzugt sind. Die Reaktionen (6) bis (9) besitzen weiterhin dieselbe Reaktionsordnung in Bezug auf Wasserstoff. Eine Betrachtung der Stöchiometrie der Reaktionen zeigt jedoch, dass besonders die Umsetzung von Xylitol zu Propylenglycol (Reaktion 7) durch Wasserstoff beeinflusst wird.

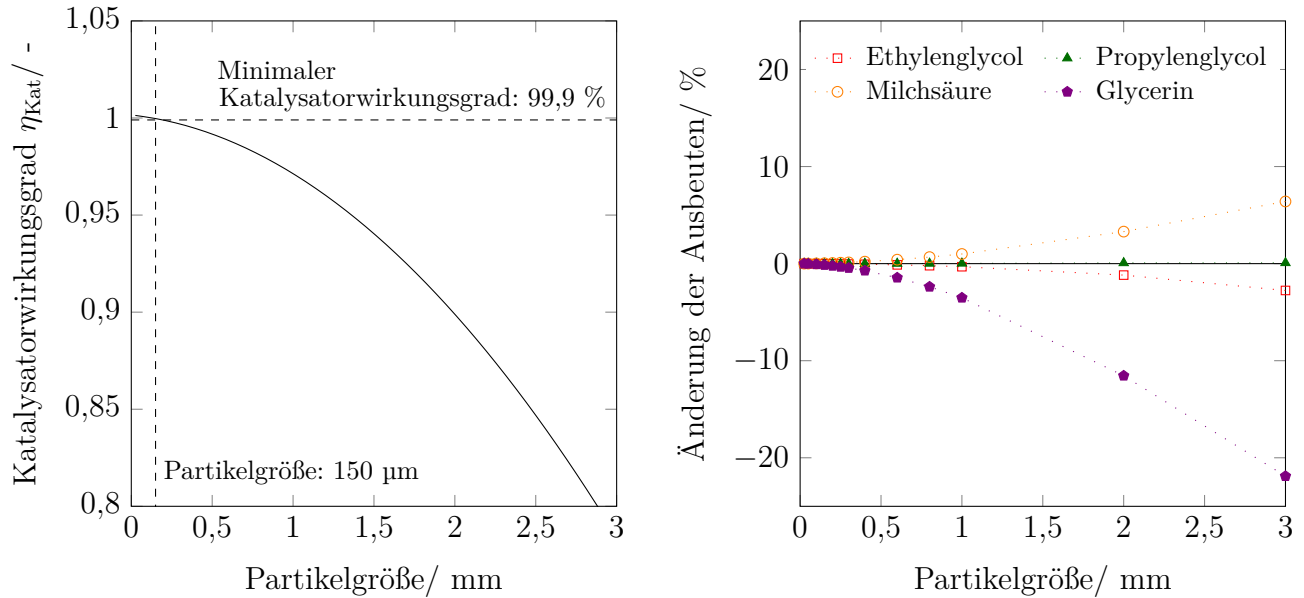


Abbildung 6.22: Abhängigkeit des Katalysatorwirkungsgrades  $\eta_{\text{Kat}}$  (Reaktion 7) zu Reaktionsbeginn (links) und der prozentualen Änderung der Produktausbeuten (rechts) von der Partikelgröße für den Rührkesselreaktor.

Aus Abbildung 6.22 (links) geht hervor, dass der Katalysatorwirkungsgrad mit zunehmendem Partikeldurchmesser abnimmt. Um eine möglichst vollständige Nutzung des Katalysatormaterials zu gewährleisten, wird ein Minimum des Katalysatorwirkungsgrades von 99,9 % festgelegt. Für die industrielle Auslegung des Rührkesselreaktors für die Xylitol-Hydrogenolyse resultiert aus dieser Annahme eine maximale Partikelgröße des Katalysators von 150  $\mu\text{m}$ . Da einige der Reaktionen im Reaktionsnetzwerk der Xylitol-Hydrogenolyse durch Wasserstoff gehemmt werden, muss zudem untersucht werden, ob sich bei Variation der Katalysatorpartikelgröße signifikante Änderungen in der Zusammensetzung der Produktmischung ergeben. Aus Abbildung 6.22 (rechts) geht hervor, dass bis zu einer Partikelgröße von 400  $\mu\text{m}$  keine Änderung der Zusammensetzung der Produktmischung vorliegt. Erst bei größeren Katalysatorpartikeln zeigt sich, dass die Ausbeute von Glycerin mit steigender Partikelgröße stark abnimmt, während die Milchsäure-Ausbeute zunimmt. Ab einem Katalysatordurchmesser von 1 mm findet zudem eine Abnahme der Ethylenglycol-Ausbeute mit zunehmender Partikelgröße statt. Da bei den experimentellen Untersuchungen der Xylitol-Hydrogenolyse ein Katalysator mit einer mittleren Partikelgröße von 25  $\mu\text{m}$  eingesetzt wurde, ist bei allen Versuchen von einem optimalen Katalysatorwirkungsgrad

auszugehen ( $\eta_{\text{Kat}}=1$ ).

Bei der Modellierung der Reaktorkonzepte mit suspendiertem Katalysator, wird nachfolgend die Partikelgröße von 150  $\mu\text{m}$  verwendet. Für den Monolithreaktor wird äquivalent dazu eine Schichtdicke des Katalysators von 75  $\mu\text{m}$  ausgewählt. Bei der Auswahl der Partikelgröße für das Rieselbett muss neben dem Katalysatorwirkungsgrad auch der Druckverlust berücksichtigt werden, der durch die Volumenströme der Gas- und Flüssigphase hervorgerufen wird. Allgemein sind im Rieselbett Partikelgrößen zwischen 1 mm und 5 mm üblich [161]. Wie aus den Gleichungen A.81 bis A.83 im Anhang hervorgeht, ist der Druckverlust im Katalysatorbett eine Funktion der Partikelgröße und der Leerrohrgeschwindigkeiten. Da der volumenbezogene Leistungseintrag als Scale-Up-Faktor genutzt wird, sollen die in den Strömungsreaktoren benötigten Pumpen-Leistungen dem Leistungseintrag des Rührers im Rührkesselreaktor entsprechen. Aus dieser Annahme kann mit Hilfe der Gleichungen 6.63 bis 6.65 der maximale Druckverlust des Festbettes als Funktion des Gesamtvolumenstromes bestimmt werden (vgl. Abbildung 6.23). Dazu wird für jede Partikelgröße die benötigte Reaktorgröße zur Produktion von 12.000 t Ethylenglycol im isothermen und isobaren Betrieb berechnet. Weiterhin werden eine Bettporosität  $\varepsilon_{\text{Bett}}$  von 40 % und ein Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 15 (industriell: 5 bis 25 [161]) angenommen. Das Verhältnis von Gasphase zu Flüssigphase am Reaktoreingang wurde zunächst in Analogie zum absatzweise betriebenen Rührkesselreaktor gewählt. Bei einem Flüssigkeitsanteil von  $2/3$  bei Normbedingungen entspricht dies einem Füllgrad von ca. 75 % bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 80 bar. Es hat sich jedoch gezeigt, dass der Wasserstoff bei diesem Gasanteil bereits vor dem Reaktorende einiger Strömungsreaktoren vollständig verbraucht ist (vgl. Tabelle A.20). Als nächstes sinnvolles Verhältnis wurde ein Flüssigkeitsanteil von  $1/2$  bei Normbedingungen ausgewählt, was im Rührkessel bei einer Temperatur von 190 °C und einem Druck von 80 bar einem Füllgrad von ca. 56 % entspricht. Dies ist äquivalent zum Anteil der Flüssigphase am Reaktoreingang der Strömungsreaktoren bei den Betriebsbedingungen. In Abbildung 6.23 ist zu erkennen, dass eine Zunahme des Gesamtvolumenstromes eine Erhöhung des Druckverlustes bedingt. Im Gegensatz dazu führt ein größerer Durchmesser der Katalysatorpartikel zu einer Abnahme des Druckverlustes. Unter Berücksichtigung des minimalen Volumenstromes, bei dem die Produktion der angestrebten Ethylenglycolmenge möglich ist und dem maximalen Druckverlust, der sich aus dem festgelegten Leistungseintrag ergibt, resultieren Partikelgrößen ab 1,5 mm für den industriellen Rieselbettreaktor.

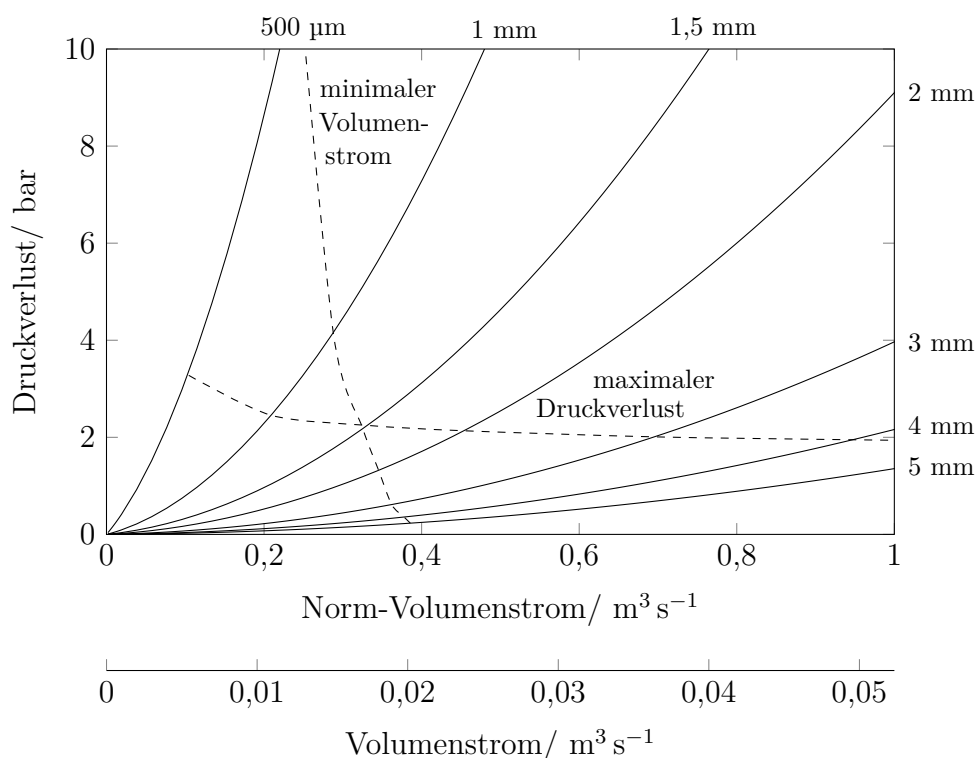


Abbildung 6.23: Druckverlust über das Katalysatorbett in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom unter Normbedingungen bzw. dem äquivalenten Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen und der Partikelgröße ( $T=190\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $U_{\text{Xyl}}=98\text{ \%}$ ,  $\varepsilon_{\text{Bett}}=0,4$ ).

Ebenso wie bei der Auswahl der Partikelgröße für die Suspensionsreaktoren ist auch bei der Auswahl der Partikelgröße für das Rieselbett ein möglichst hoher Katalysatorwirkungsgrad von zentraler Bedeutung. In Abbildung 6.24 ist in diesem Zusammenhang der minimale Katalysatorwirkungsgrad der Umsetzung von Xylitol zu Propylenglycol in Abhängigkeit von der Partikelgröße aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Katalysatorwirkungsgrad mit zunehmender Partikelgröße deutlich stärker abnimmt, als der entsprechende Katalysatorwirkungsgrad der im Rührkesselreaktor ermittelt wurde. Der Grund hierfür liegt in dem deutlich höheren Verhältnis von Katalysator zu Reaktionslösung innerhalb des Rieselbettes, was zu deutlich schnelleren Reaktionen führt. Ab einer Partikelgröße von ca.  $600\text{ }\mu\text{m}$  ist daher keine vollständige Ausnutzung des Katalysators mehr möglich. Die Verwendung von Partikelgrößen die kleiner als  $1,5\text{ mm}$  sind, ist jedoch aufgrund des hohen Druckverlustes über die Reaktorlänge nicht möglich. In nachfolgenden Untersuchungen sollte daher die Verwendung von Schalenkatalysatoren evaluiert werden, um eine vollständige Ausnutzung des Aktivmaterials zu gewährleisten.

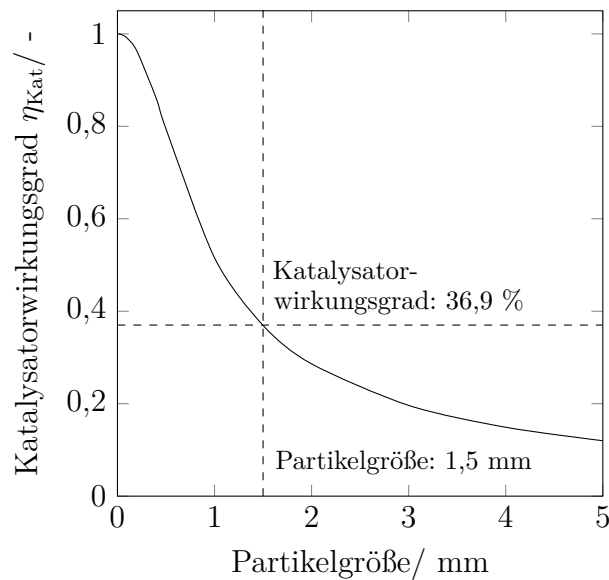


Abbildung 6.24: Abhängigkeit des Katalysatorwirkungsgrades  $\eta_{\text{Kat}}$  (Reaktion 7) zu Reaktionsbeginn von der Partikelgröße für den Rieselbettreaktor.

### 6.3.2 Vergleich unterschiedlicher Reaktorkonzepte

Die betrachteten Reaktoren, d.h. der absatzweise betriebenen Rührkessel, der kontinuierlich betriebene Rührkessel, die Rührkesselkaskade und der Strahlschlaufenreaktor sowie der Rieselbettreaktor und der Monolithreaktor, sollen bei einer jährlichen Produktionskapazität von 12.000 t Ethylenglycol bei den zuvor ausgewählten Bedingungen ausgelegt und miteinander verglichen werden. Durch die vergleichende Darstellung und kritische Betrachtung der Reaktorkonzepte soll der Reaktor ausgewählt werden, der für eine industrielle Umsetzung am besten geeignet ist. Für diese Betrachtung werden sowohl die Wärmetönung als auch der Druckverlust in den Strömungsreaktoren berücksichtigt. Zudem wird in den Strömungsreaktoren der Verbrauch des Wasserstoffes über die Reaktorlänge bilanziert.

Für die Auslegung der Reaktoren wurden einheitliche Annahmen in Bezug auf Betriebstemperatur und -druck, Konzentration der Xylitol-Lösung, sowie der löslichen Menge an Wasserstoff und fester Base getroffen (vgl. Tabelle 6.10). Während unter diesen Bedingungen die Auslegung des absatzweise und des kontinuierlich betriebenen Rührkessels möglich ist, müssen für die anderen Reaktorkonzepte weitere Annahmen getroffen werden. Für die Rührkesselkaskade muss beispielsweise die optimale Anzahl an Rührkesseln ermittelt werden, während für den Strahlschlaufenreaktor nicht nur die Entscheidung zwischen internem und externem Rücklauf erfolgen, sondern auch das optimale Rücklaufverhältnis bestimmt werden muss. Bei dem Rieselbettreaktor ist dagegen die Auswahl einer geeigneten Partikelgröße unter realen Reaktionsbedingungen notwendig, während für den Monolithreaktor die optimale Zelldichte bestimmt werden muss.

Tabelle 6.10: Getroffene Annahmen für die Auslegung der Reaktoren.

Parameter		Suspension	Monolith	Rieselbett
Xylitol-Umsatz	$U_{\text{Xyl}} / \%$		98	
Eingangsdruck	$p_0 / \text{bar}$		80	
mittlere Temperatur	$T_M / ^\circ\text{C}$		190	
Kühltemperatur	$T_K / ^\circ\text{C}$		30	
Eingangskonzentration	$c_{0,\text{Xyl}} / \text{mol}_{\text{Xyl}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$		1643	
	$c_{0,\text{H}_2} / \text{mol}_{\text{H}_2} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$		97	
	$c_{0,\text{Base}} / \text{mol}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-3}$		675	
Katalysatoranteil	$m_{\text{Kat}} \text{ m}_{\text{Lsg}}^{-1} / \text{kg}_{\text{Kat}} \text{ kg}_{\text{Lsg}}^{-1}$	0,05	variabel	
Partikeldurchmesser	$d_p / \mu\text{m}$	150		1500
Monolithschicht	$d_{\text{Monolith}} / \mu\text{m}$		75	
Verhältnis Gas/Flüssig	$V_G V_L^{-1} / \text{m}^3 \text{ m}^{-3}$	1/2		
Verhältnis Gas/Flüssig	$\dot{V}_G \dot{V}_L^{-1} / \text{m}^3 \text{ s m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\sim 37^{15}$	$\sim 37$	$\sim 37$
Masse Ethylenglycol	$m_{\text{EG}} / \text{t Jahr}^{-1}$		12.000	
Totzeit (absatzweise)	$t / \text{Stunden}$	1	-	-

## Kesselanzahl der Rührkesselkaskade

In Abbildung 6.25 sind die Produkt-Ausbeuten und die Größe der Rührkesselkaskade, die sich additiv aus dem Volumen der einzelnen Kessel zusammensetzt, aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass das Gesamtvolumen der Kaskade, das zur Produktion von 12.000 t Ethylenglycol benötigt wird, mit steigender Kesselanzahl abnimmt. Dabei fällt besonders auf, dass das benötigte Reaktorvolumen bei Einsatz eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels unverhältnismäßig hoch ist. Durch das geringe Oberfläche/Volumen-Verhältnis ist die Wärmeabfuhr bei diesem Reaktor ungenügend, sodass die angestrebte mittlere Reaktortemperatur von 190 °C nur bei einer niedrigen Zulauftemperatur, die außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Kinetik liegt (170 °C bis 200 °C), erzielt werden kann. Wie in Abbildung 6.20 gezeigt wurde, nimmt der Anteil an Nebenkomponten stark mit der Temperatur zu, während die Ausbeute an Ethylenglycol sinkt. Zusätzlich führt die hohe Rückvermischung in diesem Reaktortyp dazu, dass der geforderte Xylitol-Umsatz von 98 % nur bei hohem Reaktorvolumen realisiert werden kann. Ab einer Reaktoranzahl von zwei Rührkesseln ist die Verringerung des Gesamtvolumens der Rührkesselkaskade bei zunehmender Kesselanzahl gering. Während das Gesamtvolumen bei einer 3er-Kaskade beispielsweise 59,4 m<sup>3</sup> beträgt, besitzt die 5er-Kaskade ein Gesamtvolumen von 46,0 m<sup>3</sup>. Ab einer Kaskade aus zwei Rührkesseln steigt jedoch der Anteil an Nebenkomponten mit zunehmender Reaktoranzahl an, während die Ausbeute des Wertproduktes Ethylenglycol ab einer 3er-Kaskade bei Erhöhung der Kesselanzahl nahezu konstant ist.

<sup>15</sup>nur für den Strahlschlaufenreaktor gültig; bei den kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren wird der Druck im System konstant gehalten, während die Flüssigphase gefördert wird

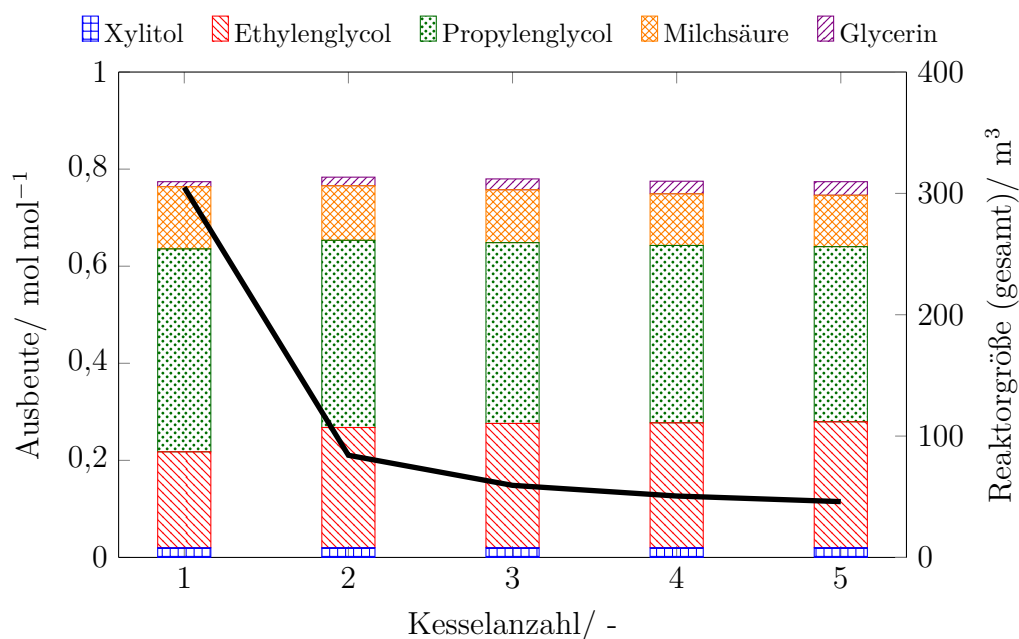


Abbildung 6.25: Ausbeuten und Reaktorgröße der Rührkesselskaskade mit unterschiedlicher Kesselanzahl bei den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190\text{ °C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $0,05\text{ kg}_{\text{Kat}}/\text{kg}_{\text{Lsg}}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98\%$ ,  $m_{\text{EG}}=12.000\text{ t}$ ).

Zur Evaluierung der Reaktionstemperatur sind in Abbildung 6.26 die Zulauftemperatur und die Temperaturen der einzelnen Kessel der Kaskaden mit unterschiedlicher Anzahl an Rührkesselreaktoren dargestellt. Die Zulauftemperatur wurde dabei im Gültigkeitsbereich der Kinetik so gewählt, dass die mittlere Temperatur der Kaskade  $190\text{ °C}$  beträgt. Dabei sollte die Abweichung vom Gültigkeitsbereich der Kinetik maximal  $5\text{ °C}$  betragen. Wie zu erkennen ist, war dies bei dem kontinuierlich betriebenen Rührkessel wie bereits erläutert jedoch nicht möglich. Es zeigt sich, dass die Zulauftemperatur mit steigender Kesselanzahl höher gewählt werden muss, um die gewählte mittlere Temperatur zu erzielen. Ab einer Anzahl von 4 Reaktoren ist dafür nur noch eine geringe Erhöhung der Zulauftemperatur notwendig. Weiterhin wird deutlich, dass die Abweichung der Kesseltemperatur von der mittleren Temperatur bei der 2er-Kaskade vergleichsweise gering sind. Bei zunehmender Kesselanzahl fällt dagegen besonders die geringe Temperatur des letzten Kessels der Kaskade auf. Der Grund hierfür ist der geringe Umsatz in diesem Kessel und die daraus resultierende geringe Reaktionswärme.

Resultierend muss eine Kesselanzahl ausgewählt werden, bei der einerseits der Anteil des Wertproduktes hoch und der Anteil der Nebenkomponten möglichst gering ist. Zudem sollte die Abweichung von der gewählten optimalen Reaktionstemperatur möglichst gering sein. Für die praktische Umsetzung des Verfahrens ist es außerdem zweckmäßig eine möglichst geringe Kesselanzahl zu wählen, um die Investitionskosten gering zu halten. Daher wurde für den nachfolgenden Reaktorvergleich eine Kesselanzahl von drei Rührkesseln ausgewählt, die einen guten Kompromiss zwischen den genannten Aspekten darstellt.



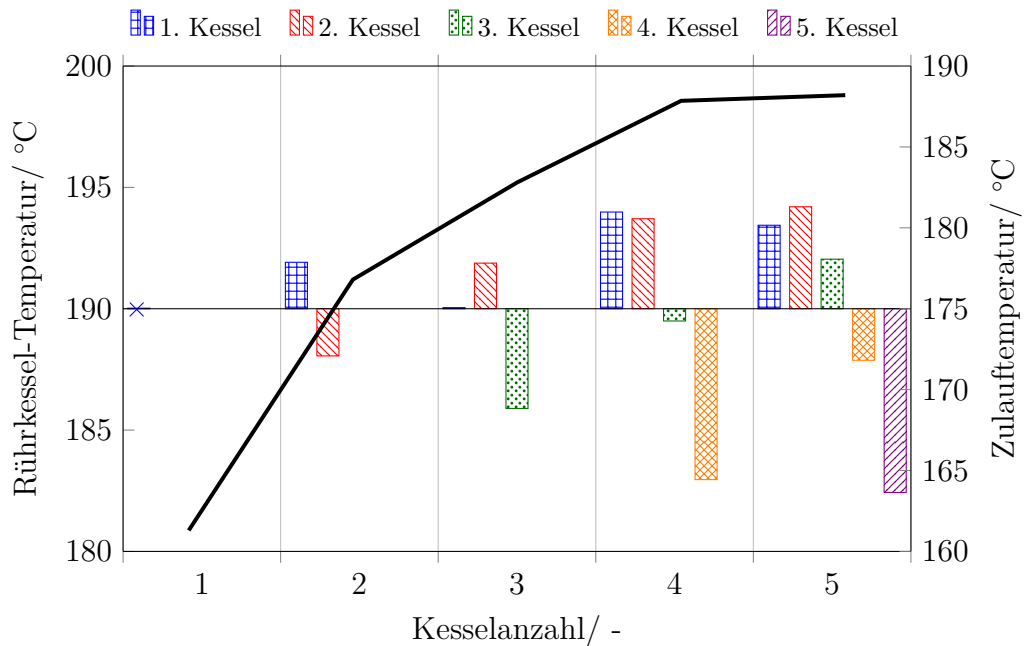


Abbildung 6.26: Temperatur der einzelnen Kessel der Rührkesselkaskade mit unterschiedlicher Kesselanzahl bei den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190\text{ °C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $0,05\text{ kg}_{\text{Kat}}/\text{kg}_{\text{Lsg}}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98\text{ \%}$ ,  $m_{\text{EG}}=12.000\text{ t}$ ).

## Rückführung und Rücklaufverhältnis im Strahlschlaufenreaktor

Bei Betrieb des Strahlschlaufenreaktors bestehen zwei Möglichkeiten der Flüssigkeitsrückführung, der externe und der interne Rücklauf. Während bei der internen Rückführung eine Akkumulation der Wärme stattfindet, wird das Medium bei der externen Rückführung vor der Einspeisung in den Reaktor auf die Eingangstemperatur des Feedmassenstromes temperiert. In der realen Anwendung liegen diese beiden Rückführungen, in Abhängigkeit des Verhältnisses von Gas- zu Flüssigphase sowie der Strömungsgeschwindigkeit der beiden Phasen, simultan vor. Die kombinierte Betrachtung beider Fahrweisen bei der Modellierung des Strahlschlaufenreaktors ist jedoch sehr komplex, weshalb im Rahmen dieser Arbeit die getrennte Betrachtung stattfindet. Allgemein sind der erzielte Umsatz und die Menge an Wertprodukt, die im jeweiligen Reaktor erzeugt wird, von Reaktortemperatur und -druck sowie der Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsmediums im Reaktor abhängig. Die Zulauftemperatur der Reaktionslösung muss dabei so gewählt werden, dass die festgelegte mittlere Reaktortemperatur von  $190\text{ °C}$  erzielt wird. Für die beiden Arten der Rückführung bedeutet dies, dass sie sich ausschließlich in der benötigten Zulauftemperatur des Reaktionsmediums unterscheiden. Nach der Vermischung der zugeführten mit der rückgeführten Reaktionslösung, ist die Temperatur des Reaktionsmediums bei beiden Reaktoren identisch. In Abbildung 6.27 sind die Reaktortemperatur als Funktion der normierten Reaktorlänge und die Zulauftemperatur des Reaktionsmediums in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis dargestellt.

Es wird deutlich, dass bei einem geringen Rücklaufverhältnis eine vergleichsweise geringe Zulauftemperatur gewählt werden muss, um die ausgewählte mittlere Temperatur zu erzielen. Aufgrund der Wärmeentwicklung durch die ablaufenden Reaktionen und die ungenügende Wärmeabfuhr steigt die Temperatur bis zum Reaktorende stark an. Dadurch liegt besonders bei geringen Rücklaufverhältnissen eine breite Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors vor (z.B. 23,8 °C bei  $R=0$ ). Bei hohen Rücklaufverhältnissen ist die Wärmeabfuhr dagegen begünstigt und die Temperaturverteilung im Reaktor gering (z.B. 1,5 °C bei  $R=5$ ). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Temperatur am Reaktoreingang bis zu einem Rücklaufverhältnis von  $R=2$  geringer ist, als die Temperatur am Reaktorende. Dies bedeutet, dass die generierte Reaktionswärme größer ist, als die abgeführte Wärmemenge. Entsprechend ist die benötigte Zulauftemperatur der Reaktionslösung beim internen Rücklauf bis zu einem Rücklaufverhältnis von 2 geringer, als die des externen Rücklaufes. Besonders in Hinblick auf die entstehenden Betriebskosten ist es daher vorteilhaft bis zu einem Rücklaufverhältnis von 2 während des Betriebes die interne Rückführung zu forcieren, da die Vorheizung der Reaktionslösung geringer ist als bei der externen Rückführung und zudem die externe Temperierung entfällt.

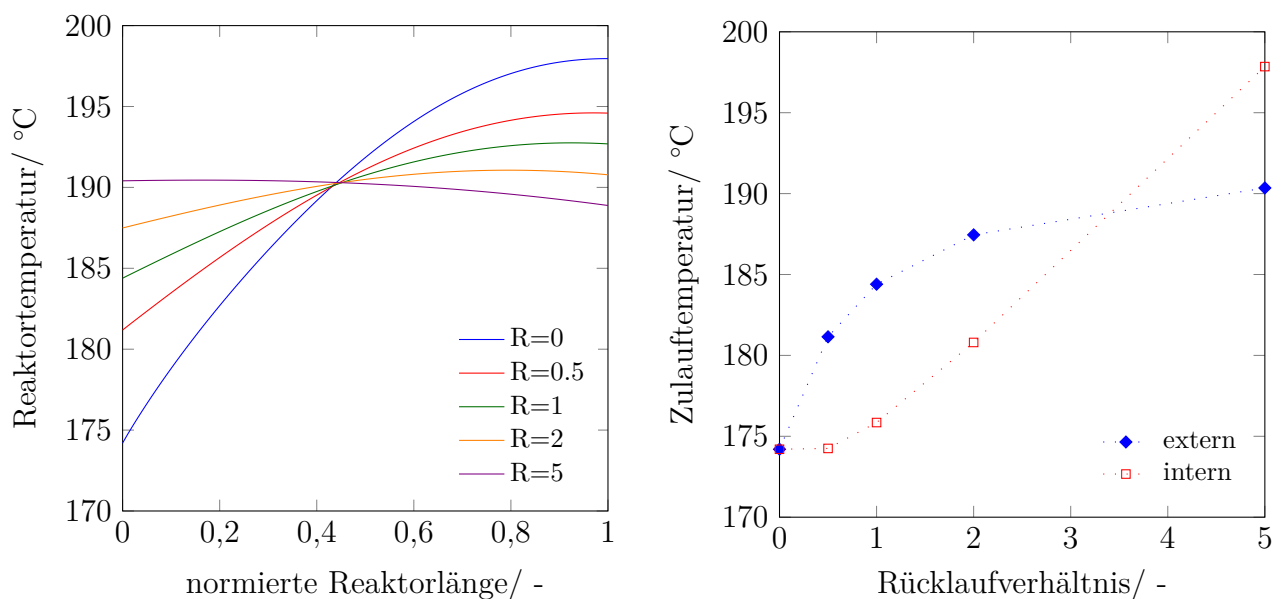


Abbildung 6.27: Temperatur der Strahlschlaufenreaktoren bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen  $R$  und den ausgewählten Betriebsparametern (links: Temperaturverlauf als Funktion der normierten Reaktorlänge, rechts: Zulauftemperatur;  $T_M=190$  °C,  $p_0=80$  bar, 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $0,05 \text{ kg}_{\text{Kat}}/\text{kg}_{\text{Lsg}}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98$  %,  $m_{\text{EG}}=12.000$  t).

In Abbildung 6.28 sind die Produkt-Ausbeuten und die Größe der Strahlschlaufenreaktoren, in Abhängigkeit vom jeweiligen Rücklaufverhältnis dargestellt. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der zunehmenden Rückvermischung die Ausbeuten des Wertproduktes Ethylenglycol und der Nebenkomponten mit steigendem Rücklaufverhältnis abnehmen. Dementsprechend nimmt auch das Volumen des Strahlschlaufenreaktors mit zunehmenden Rücklaufverhältnis zu. Im

Gegensatz dazu steigt jedoch die Summe der Wertprodukte Ethylen- und Propylenglycol mit zunehmendem Rücklaufverhältnis leicht an. Aus den Anforderungen eine möglichst hohe Ausbeute an Wertprodukt, bei gleichzeitig geringer Nebenproduktbildung zu erzielen, die Abweichung von der optimalen Reaktionstemperatur gering zu halten und ein möglichst kleines Reaktorvolumen zur Produktion der festgelegten Wertproduktmenge zu benötigen resultiert für den Strahlschlaufenreaktor ein optimales Rücklaufverhältnis von 1 bei einer Reaktorgröße von  $51,2 \text{ m}^3$ .

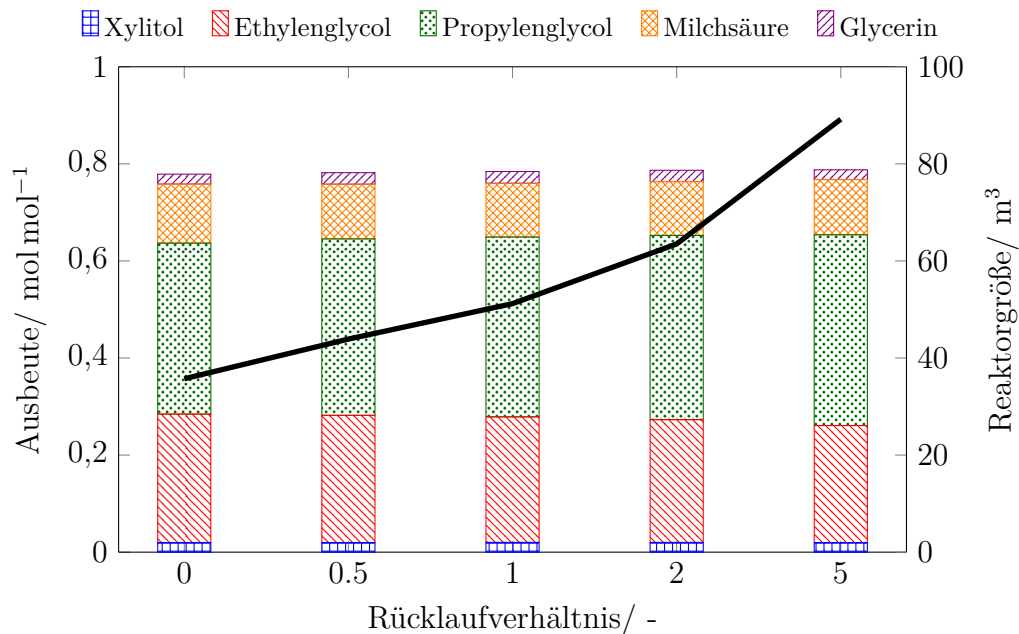


Abbildung 6.28: Ausbeuten und Reaktorgröße des Strahlschlaufenreaktors mit unterschiedlichem Rücklaufverhältnis bei den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190 \text{ °C}$ ,  $p_0=80 \text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $0,05 \text{ kg}_{\text{Kat}}/\text{kg}_{\text{Lsg}}$ ,  $U_{\text{Xyl}}=98 \text{ \%}$ ,  $m_{\text{EG}}=12.000 \text{ t}$ ).

## Zelldichte im Monolithreaktor

In Bezug auf die industrielle Auslegung des Monolithreaktors muss zunächst untersucht werden, welchen Einfluss die Zelldichte auf die Ethylenglycol-Ausbeute und die Reaktorgröße hat. In industriellen Reaktoren werden hauptsächlich Monolithe mit Zelldichten zwischen 150 und 2400 cpsi verwendet; allerdings kommen vereinzelt auch Zelldichten bis minimal 25 cpsi zum Einsatz. Ein wichtiges Kriterium für die Wahl der Zelldichte in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der Reaktionsmedien ist die Ausbildung eines bestimmten Strömungsregimes innerhalb der Kapillaren, des Taylor-Flows. Dieses bildet sich aus, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten der Gasphase ( $u_G > 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ) und der Flüssigphase ( $u_L > 1 \text{ m s}^{-1}$ ) gering sind [101]. In Abbildung 6.29 sind die Produkt-Ausbeuten und die Größe des Monolithreaktors als Funktion der Zelldichte des Monolithen (bis maximal 400 cpsi) aufgetragen.

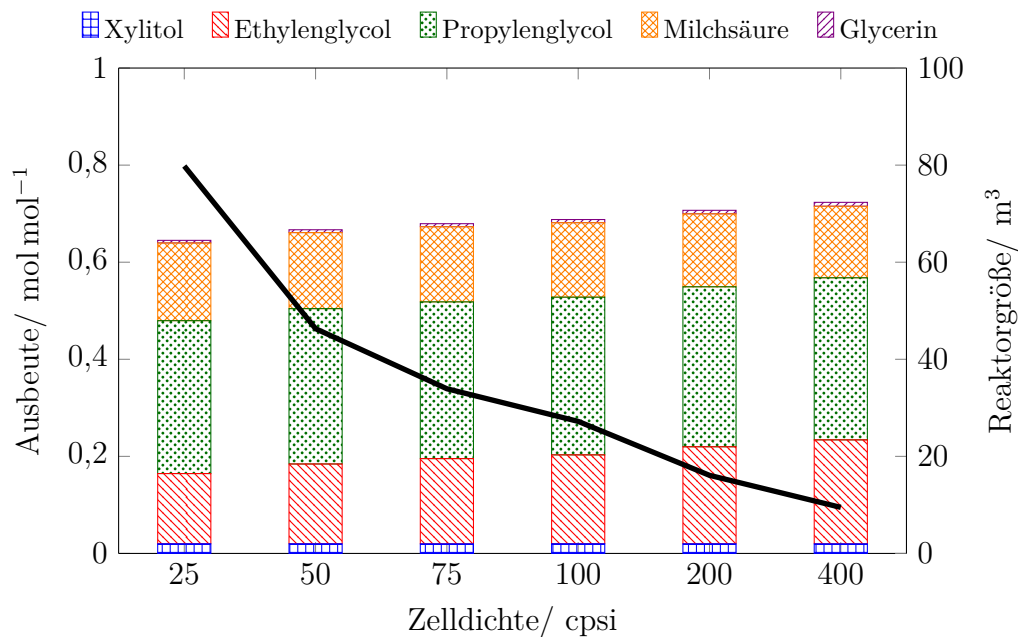


Abbildung 6.29: Ausbeuten und Reaktorgröße der Monolithreaktoren mit unterschiedlicher Zelldichte des Monolithen bei den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190\text{ °C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $U_{Xyl}=98\text{ %}$ ,  $m_{EG}=12.000\text{ t}$ ).

Es ist zu erkennen, dass die Reaktorgröße mit zunehmender Zelldichte sinkt. Dies liegt an der Erhöhung des Katalysatoranteils im Reaktor mit steigender Zelldichte (25 cpsi:  $0,08\text{ kg}_{Kat}/\text{kg}_{Lsg}$  bzw. 400 cpsi:  $0,38\text{ kg}_{Kat}/\text{kg}_{Lsg}$ ), sodass ein spezifisches Reaktorvolumen eine größere Menge an Katalysator beinhaltet. Dadurch steigt das Verhältnis von Katalysator zu Edukt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Entsprechend verringert sich die benötigte Verweilzeit innerhalb des Reaktors, um den angestrebten Umsatz von 98 % zu erreichen. Weiterhin steigt die Ethylenglycol-Ausbeute mit steigender Zelldichte, während der Anteil an Nebenkomponenten abnimmt. Es ist wahrscheinlich, dass der hohe Anteil an Nebenkomponenten bei geringer Zelldichte auf einen deutlich schlechteren Stofftransport der Reaktanden zu und innerhalb der Katalysatorsschicht zurückzuführen ist. Durch die hohe Ethylenglycol-Ausbeute bei hoher Zelldichte ist ein geringerer Volumenstrom der Reaktionslösung ausreichend, um die angestrebte EG-Menge zu produzieren. Um gleichzeitig einen Xylitol-Umsatz von 98 % zu erzielen, muss die Verweilzeit der Reaktanden abnehmen. Dies ist nur dann möglich, wenn das Reaktorvolumen mit steigender Zelldichte deutlich sinkt. Als Resultat der Modellierungen ist eine möglichst hohe Zelldichte anzustreben, um das Volumen des Reaktors gering zu halten.

Weiterhin muss untersucht werden, wie stark die Temperatur im Reaktor von der optimalen Reaktionstemperatur von  $190\text{ °C}$  abweicht. In Abbildung 6.30 ist dazu die Reaktortemperatur als Funktion der Reaktorlänge für unterschiedliche Zelldichten des Monolithen dargestellt. Dabei zeigt sich, dass eine Erhöhung der Zelldichte von 25 cpsi auf 400 cpsi nur zu einer sehr geringen Verbreiterung der Temperaturverteilung führt. Insgesamt wird jedoch auch deutlich,

dass die mittlere Reaktortemperatur von 190 °C nur erreicht werden kann, wenn die maximale Reaktortemperatur geringfügig außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Kinetik (max. 200 °C) liegt. Der Grund hierfür ist die ungenügende Wärmeabfuhr des Monolithreaktors. Vor der industriellen Umsetzung dieses Reaktorkonzeptes sollten daher alternative Kühlmethoden, wie beispielsweise eine Zwischenkühlung oder die Zwischeneinspeisung von kalter Eduktlösung, diskutiert werden.

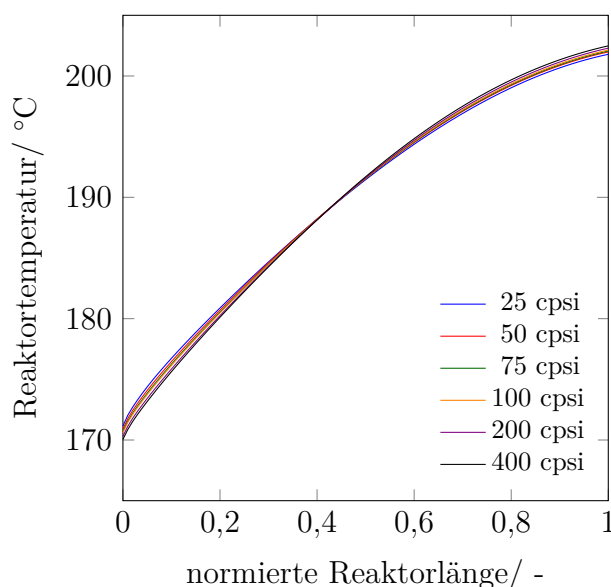


Abbildung 6.30: Temperatur der Monolith-Reaktoren bei unterschiedlichen Zelldichten und den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190$  °C,  $p_0=80$  bar, 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $U_{Xyl}=98$  %,  $m_{EG}=12.000$  t).

Für die praktische Umsetzung dieses Reaktorkonzeptes muss weiterhin berücksichtigt werden, dass eine mögliche Ablagerung der eingesetzten festen Base die Kanäle des Monolithen verblockt. In erster Näherung wird daher eine Kanalbreite von 1,5 mm als minimal festgelegt, was einer Zelldichte von ca. 200 cpsi entspricht. Hierbei besitzt der Reaktor ein Volumen von 16,1 m<sup>3</sup>. In weiteren experimentellen Untersuchungen muss jedoch geklärt werden, welche Zelldichte für das betrachtete Reaktionssystem industriell sinnvoll ist. Der Katalysatoranteil in diesem Reaktor beträgt 0,25 kg<sub>Kat</sub>/kg<sub>Lsg</sub> und liegt damit außerhalb des experimentell validierten Messbereiches. Auch hier ist eine Validierung der Simulationsergebnisse in zukünftigen Arbeiten sinnvoll.

## Partikelgröße im Rieselbettreaktor

Bei der Auswahl einer geeigneten Partikelgröße für den Rieselbettreaktor müssen unterschiedliche Aspekte berücksichtigt werden. Die durchgeführten Untersuchungen zum Druckverlust über das Festbett in Abhängigkeit vom geförderten Volumenstrom der Reaktanden und der Größe der Katalysatorpartikel haben bereits gezeigt, dass minimal ein Durchmesser der Katalysatorpartikel von 1,5 mm möglich ist. In Abbildung 6.31 sind zusätzlich dazu die Produkt-Ausbeuten und die

Größe des Rieselbettreaktors als Funktion der Katalysatorpartikelgröße aufgetragen. Hierbei zeigt sich ein Anstieg des Reaktorvolumens mit zunehmender Partikelgröße. Der Grund hierfür ist die unvollständige Ausnutzung des Katalysators ab einer Partikelgröße von 1,5 mm. Dadurch wird eine deutlich größere Menge des Katalysators zur Erzielung des geforderten Xylitol-Umsatzes benötigt. Zudem nimmt die Ausbeute an Ethylenglycol mit zunehmender Partikelgröße ab, während der Anteil an Nebenkomponenten zunimmt. Als Grund hierfür ist ein zunehmender Einfluss des Stofftransportes innerhalb der Katalysatorporen mit zunehmender Partikelgröße wahrscheinlich. Besonders die Umsetzung von Ethylenglycol zu Nebenkomponenten wird unter Abwesenheit von Wasserstoff begünstigt.

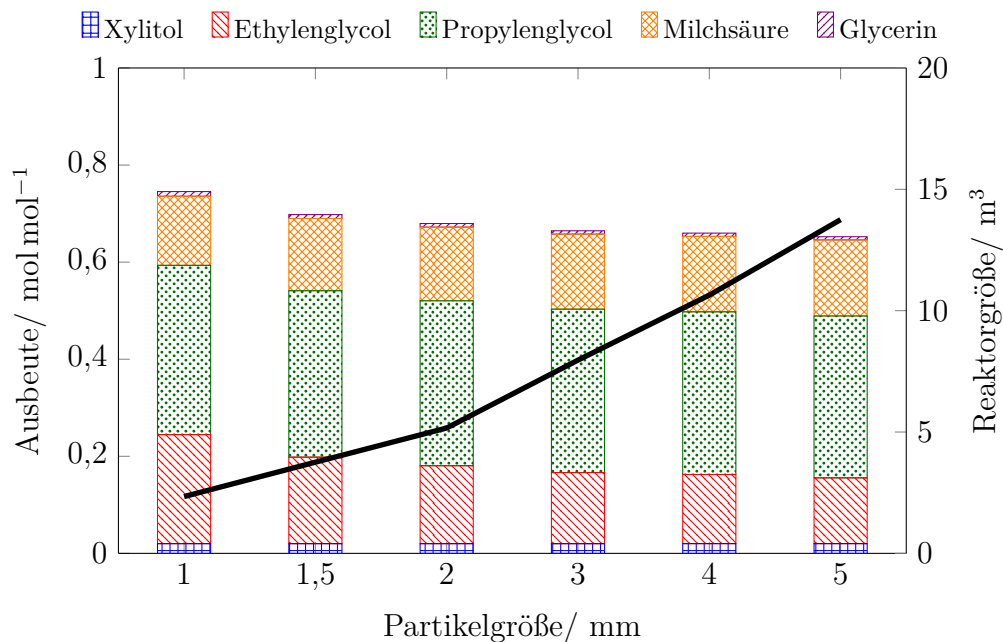


Abbildung 6.31: Ausbeuten und Reaktorgröße der Rieselbettreaktoren mit unterschiedlicher Größe der Katalysatorpartikel bei den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190\text{ °C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $U_{Xyl}=98\text{ %}$ ,  $m_{EG}=12.000\text{ t}$ ).

In Analogie zu den anderen Reaktorkonzepten muss auch beim Rieselbett untersucht werden, wie stark die Temperatur im Reaktor von der optimalen Reaktionstemperatur ( $190\text{ °C}$ ) abweicht. In Abbildung 6.32 ist dazu die Reaktortemperatur als Funktion der Reaktorlänge für unterschiedliche Partikelgrößen des Katalysators dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die angestrebte mittlere Temperatur nur erzielt werden kann, wenn die Zulauftemperatur unterhalb des Gültigkeitsbereiches der Kinetik, d.h. geringer als  $170\text{ °C}$ , gewählt wird. Ebenso wie bei den Monolithreaktoren ist auch bei den Rieselbettreaktoren die Wärmeabfuhr ungenügend, sodass die Temperatur am Reaktorende ebenfalls außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Kinetik liegt. Bei Vergleich der Temperaturverläufe der Rieselbetten mit unterschiedlichen Partikelgrößen ist nahezu kein Unterschied festzustellen. Als Resultat kann festgehalten werden, dass die Wärmeabfuhr bei den Festbettreaktoren ungenügend ist, wobei die Wärmeabfuhr der Rieselbetten schlechter

ist, als die der Monolithreaktoren. Vor der industriellen Umsetzung dieses Reaktorkonzeptes sollten daher, ebenso wie beim Monolithreaktor, alternative Kühlmethoden, wie beispielsweise eine Zwischenkühlung oder die Einspeisung von kalter Eduktlösung, diskutiert werden (z.B. Hordenreaktor mit direktem oder indirektem Wärmeaustausch).

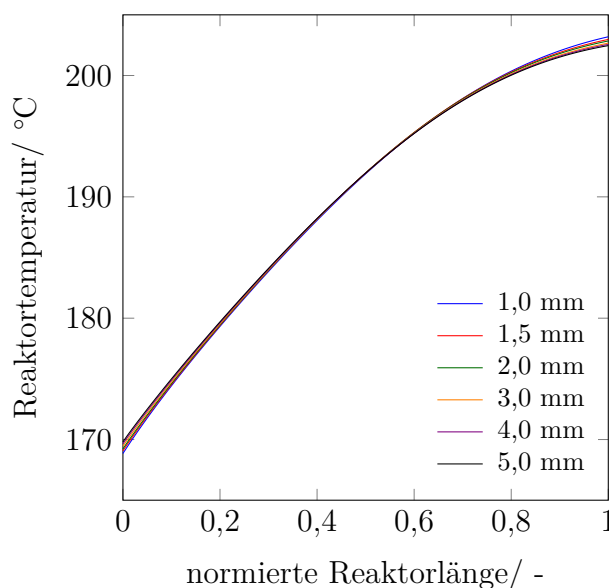


Abbildung 6.32: Mittlere und maximale Temperatur der Rieselbett-Reaktoren bei unterschiedlichen Katalysator-Partikelgrößen und den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190\text{ °C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $U_{Xyl}=98\text{ %}$ ,  $m_{EG}=12.000\text{ t}$ ).

Als Resultat dieser Untersuchungen wird eine geeignete Größe der Katalysatorpartikel von 1,5 mm für die Durchführung der Xylitol-Hydrogenolyse im Rieselbett festgelegt, wobei der entsprechende Reaktor ein Volumen von  $3,8\text{ m}^3$  besitzt. Der Katalysatoranteil in diesem Reaktor beträgt  $1,66\text{ kg}_{Kat}/\text{kg}_{Lsg}$  und liegt damit außerhalb des experimentell validierten Messbereiches. Auch hier ist eine Validierung der Simulationsergebnisse in zukünftigen Arbeiten unerlässlich. Außerdem sind in Analogie zum Monolithreaktor auch für dieses Reaktorkonzept experimentelle Untersuchungen zum Verblockungsverhalten des Festbettes, in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Katalysators, notwendig.

## Reaktorkonzept-Vergleich

Der Vergleich der Reaktorgröße für die entsprechenden Reaktorkonzepte unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei einer vorgegebenen Jahresproduktionsmenge von 12.000 t Ethylenglycol ist in Abbildung 6.33 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor die höchste Ausbeute zu Ethylenglycol aufweist (27,1 mol%), dicht gefolgt vom Strahlschlaufenreaktor (25,9 mol%) und der Rührkessel-Kaskade (25,6 mol%). Eine etwas geringere EG-Ausbeute weisen der Monolithreaktor (20,0 mol%) und der kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor (19,8 mol%) auf, während im Rieselbett deutlich geringere EG-Ausbeuten

erzielt werden (17,3 mol%). Bei Vergleich der Summe der Wertprodukt-Ausbeuten (EG+PG) lassen sich bei den Suspensionsreaktoren nur geringe Unterschiede feststellen (61,6 mol% bis 62,9 mol%), während die Ausbeuten bei den Festbettreaktoren deutlich geringer sind (51,7 mol% im Rieselbett und 52,9 mol% im Monolithen). Bei Betrachtung des Anteils an Nebenkomponenten weist der absatzweise betriebene Rührkesselreaktor den geringsten Anteil auf (21,2 mol%). Der Nebenkomponentenanteil in den anderen Suspensionsreaktoren ist etwas höher, während eine deutliche Zunahme der Nebenkomponenten in den Reaktoren mit einer festen Anordnung des Katalysators vorliegt (29,3 mol% im Monolith- und 30,9 mol% im Rieselbettreaktor). Im Vergleich der Reaktorgröße zeigt sich, dass der kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor ein signifikant höheres Reaktorvolumen als die anderen Reaktoren besitzt ( $V=304 \text{ m}^3$ ). Durch die starke Rückvermischung in diesem Reaktor, kann der geforderte Xylitol-Umsatz ( $U_{\text{Xyl}}=98 \%$ ) nur bei einem extrem hohen Reaktorvolumen erreicht werden. Obwohl die Totzeit des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors (1 Stunde) vergleichbar ist mit der eigentlichen Reaktionszeit liegt die Größe des Reaktors nur geringfügig über der von Kaskade und Strahlschlaufenreaktor. Während das Volumen des absatzweise betriebenen Rührkesselreaktors  $69,5 \text{ m}^3$  beträgt, besitzen die Kaskade und der Strahlschlaufenreaktor Volumina von  $59,4 \text{ m}^3$  bzw.  $51,2 \text{ m}^3$ . Der Nachteil der Totzeit wird also durch den Vorteil des fehlenden Rückvermischungseffektes nahezu ausgeglichen. Die vergleichbare Reaktorgröße des Strahlschlaufenreaktors und der Kaskade ist vor allem auf die Ähnlichkeit dieser Reaktorkonzepte in Bezug auf die Temperaturverteilung und die Rückvermischung zurückzuführen. Die Reaktorvolumina, die bei dem Monolith- und bei dem Rieselbettreaktor für die vorgegebene Produktionsmenge an Ethylenglycol benötigt werden, sind im Vergleich zu der Größe der Suspensionsreaktoren gering ( $16,1 \text{ m}^3$  bzw.  $3,8 \text{ m}^3$ ). Der Grund hierfür liegt einerseits in der Vermeidung von Rückvermischung bei der Durchströmung der Reaktoren. Andererseits liegen in diesen Reaktoren deutlich erhöhte Verhältnisse von Katalysator zu Reaktionslösung vor, was zu einem starken Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und somit zu den geringen Reaktorvolumina führt.



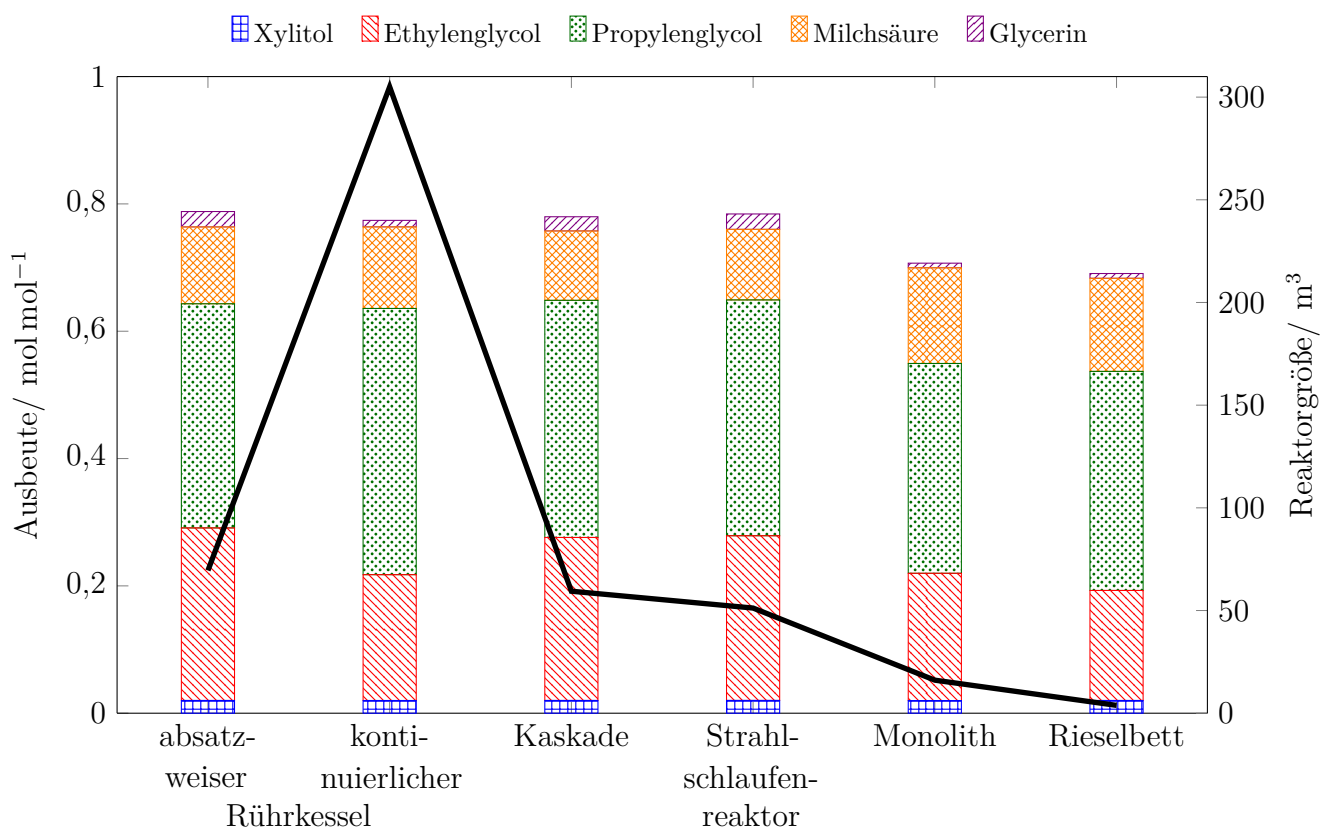


Abbildung 6.33: Ausbeuten und Reaktorgröße der verschiedenen Reaktorkonzepte bei den ausgewählten Betriebsparametern ( $T_M=190\text{ °C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol-Lsg.,  $U_{Xyl}=98\text{ %}$ ,  $m_{EG}=12.000\text{ t}$ ).

Als Resultat der Auslegung kann festgehalten werden, dass die feste Anordnung des Katalysators in einem kontinuierlichen Reaktor für die Hydrogenolyse von Xylitol grundsätzlich am günstigsten ist. Die praktische Umsetzung eines Rieselbettes oder eines Monolithen ist jedoch aufgrund der Dosierbarkeit der Calciumhydroxid-Suspension und ihrer Ablagerung kritisch zu beurteilen und sollte experimentell untersucht werden. In Hinblick auf den Monolithreaktor dürfen zudem der Entwicklungs- und Kostenaufwand für geeignete Katalysatoren nicht unterschätzt werden. Bei den Suspensionsreaktoren sind der Strahlschlaufenreaktor und die Kaskade im Vergleich zum kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor deutlich zu bevorzugen, da die Rückvermischung erheblich verringert ist. Besonders sollte der Strahlschlaufenreaktor hervorgehoben werden, der sich durch ein geringes Reaktorvolumen bei gleichzeitig hoher Ethylenglycol-Ausbeute auszeichnet. Dadurch wird zur Produktion einer spezifischen EG-Menge ein kleineres Reaktorvolumen im Vergleich zu den anderen Suspensionsreaktoren benötigt. Zudem ist hervorzuheben, dass die Investitionskosten des Strahlschlaufenreaktors aufgrund der geringeren Reaktoranzahl im Vergleich zur Kaskade ebenfalls niedriger sind. Obwohl das Reaktorvolumen des absatzweise betriebenen Rührkessels höher ist, als das der meisten anderen Reaktorkonzepte, bietet er den großen Vorteil dass der gesamte Reaktorinhalt entleert werden kann, sodass keine Anreicherung von Nebenprodukten im Reaktor erfolgen kann.

# 7 Weiterführende Untersuchungen

## 7.1 Online-Messung des pH-Wertes

Für die Beurteilung der optimalen Betriebsbedingungen der Xylitol-Hydrogenolyse sind die Messung und die Einstellung eines definierten pH-Wertes wünschenswert. Um dies zu ermöglichen, wurden ausgewählte Hydrierversuche durchgeführt, bei denen der pH-Wert sowohl offline, in den entnommenen Proben der Reaktionslösung, als auch online, mit einer speziellen Elektrodenanordnung, gemessen wurde. Dazu wurde zunächst eine Vergleichsmessung durchgeführt, bei der eine wässrige Calciumhydroxid-Lösung eingesetzt wurde. Die Bedingungen dieses Versuches wurden analog zum Standard-Hydrierversuch gewählt ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}} \triangleq 38\text{ g}$ ). Ausgehend von diesen Betriebsbedingungen wurde anschließend der Standard-Hydrierversuch durchgeführt. Derselbe Versuch wurde ebenso mit halbierter Basenmenge wiederholt. Zudem wurde auch der Unterschied zwischen dem Standard-Hydrierversuch und einem Versuch mit 30 Gew.-%iger Xylitol-Lösung analysiert.

In Abbildung 7.1 sind einerseits das von den pH-Elektroden resultierende transmittierte Spannungssignal und andererseits die pH-Werte der Proben, die zu definierten Versuchszeitpunkten aus dem Reaktor entnommen wurden, dargestellt. Es wird deutlich, dass die aufgenommene Basislinie des Spannungssignals bei Zugabe von Xylitol und Metall-Katalysator deutlich höher liegt als bei einer wässrigen Calciumhydroxid-Lösung. Weiterhin ist zu erkennen, dass ein Abfallen des pH-Wertes bei den offline gemessenen pH-Werten deutlich später auftritt, als das online gemessene Signal impliziert (vgl. Abbildung 7.1 unten links). Für den entsprechenden Hydrierversuch wurden die zeitlichen Konzentrationsverläufe der entstehenden Säuren (Milchsäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Essigsäure) mittels HPLC ermittelt. Dabei stellte sich heraus, dass die zu Reaktionsbeginn vorgelegte Basenmenge ( $19\text{ g Ca(OH)}_2 \triangleq n(\text{OH}^-) = 0,513\text{ mol}$ ) durch die vorliegenden Säuren nicht vollständig verbraucht wird ( $n(\text{H}^+_{\text{max}}) = 0,359\text{ mol}$  nach 16 Stunden). Zusätzlich muss auch der Verbrauch der Base durch die Reaktion mit dem Nebenprodukt Kohlenstoffdioxid unter Bildung von festem Calciumcarbonat berücksichtigt werden (am Reaktionsende:  $n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 0,066\text{ mol}$ ). Auch unter Berücksichtigung dieser unerwünschten Nebenreaktion ist während der Versuchsdauer kein Abfallen des pH-Wertes zu erwarten. Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufes der Summe der Säuren in der Flüssigphase fällt jedoch auf, dass ab einem Zeitpunkt von ca. 10 Stunden nach Versuchsbeginn nahezu keine Säurebildung mehr stattfindet. Daraus resultiert, dass die feste Base zu diesem Zeitpunkt

verbraucht sein muss und nicht mehr als Co-Katalysator zur Verfügung steht. Es ist möglich, dass die Diskrepanz zwischen dem analytischen Abfall des pH-Wertes und dem mittels online-Messung bestimmten pH-Wert-Abfall durch Messungenauigkeiten der verwendeten Analysemethoden hervorgerufen wird. Das Absinken des pH-Wertes, der offline in den Proben gemessen wurde, findet im Gegensatz zu den online-Messergebnissen über einen deutlich längeren Zeitraum statt (bis ca. 32 Stunden nach Versuchsbeginn). Der Grund hierfür könnte eine Ablagerung der festen Base in den Fritten der Probenahmeleitung sein. Auch nach dem Abfallen des pH-Wertes im Reaktor in den neutralen Bereich besitzen die entnommenen Proben dann einen basischen pH-Wert. Erst wenn die basischen Ablagerungen innerhalb der Fritten verbraucht sind, kann sowohl online als auch offline derselbe pH-Wert gemessen werden. Bei der Durchführung des Versuches mit 30 Gew.%iger Xylitol-Lösung findet eine starke Verblockung der Fritten statt, sodass nur geringe Mengen an Probe entnommen werden konnte. Dadurch war eine vollständige Spülung der Leitung vor der eigentlichen Probennahme nicht möglich, was der Grund für die deutlichen Schwankungen des offline gemessenen pH-Wertes sein kann. Der leichte Anstieg des Spannungssignals bei den Hydrierversuchen mit 10 Gew.%iger Xylitol-Lösung und  $0,02 \frac{g_{\text{Base}}}{g_{\text{Lsg}}}$  bzw. mit 30 Gew.%iger Xylitol-Lösung und  $0,06 \frac{g_{\text{Base}}}{g_{\text{Lsg}}}$  kann auf Grundlage der Versuchsdaten nicht begründet werden. Die bei diesen Versuchen beobachtete Stagnation der Säurebildung ist im Gegensatz zu dem bei Bedingungen C durchgeführten Versuch nicht auf den Verbrauch der festen Base, sondern auf die vollständige Umsetzung des Eduktes Xylitol zurückzuführen. Aus den durchgeführten Hydrierversuchen wird das große Potential der online pH-Messung ersichtlich. Besonders in Hinblick auf eine Regelung des pH-Wertes zur Erzielung eines hohen Xylitol-Umsatzes und einer hohen Selektivität zu der Zielkomponente Ethylenglycol ist eine online-Messung des pH-Wertes unverzichtbar. Zudem zeigt die Diskrepanz in den Zeitpunkten des pH-Wert-Abfalls, dass korrekte Messdaten nur durch eine online durchgeführte Messung möglich sind.

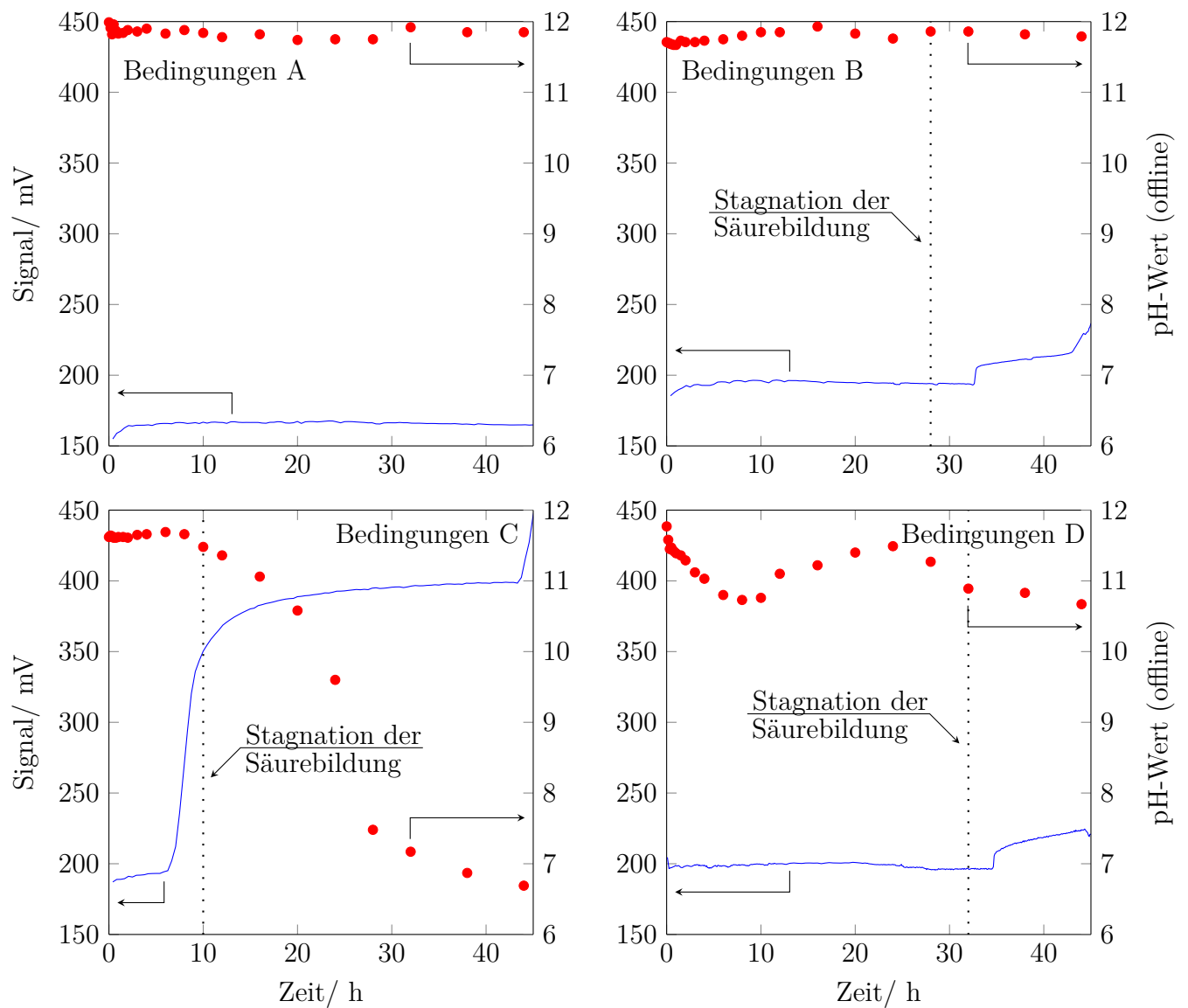


Abbildung 7.1: Ausgegebene Spannung der Online-pH-Elektroden und offline gemessener pH-Wert bei unterschiedlichen Hydrierversuchen ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , Bdg. A:  $0,02\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Lsg}}$ , Bdg. B:  $10\text{ Gew.}\% \text{ Xyl.}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,02\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Lsg}}$ , Bdg. C:  $10\text{ Gew.}\% \text{ Xyl.}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,01\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Lsg}}$ , Bdg. D:  $30\text{ Gew.}\% \text{ Xyl.}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,06\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Lsg}}$ )).

## 7.2 Realisierbarkeit der Festbettreaktoren

Für die praktische Umsetzung von Rieselbett- und Monolithreaktor muss geklärt werden, ob die Förderung der Calciumhydroxid-Suspension durch ein gepacktes Bett (bestehend aus Granulat oder Extrudat) bzw. durch einen Monolithen möglich ist.

### 7.2.1 Verblockungsverhalten eines Rieselbettes

Um das Verblockungsverhalten des Rieselbettes zu untersuchen wurden zwei Versuche, mit unterschiedlichen Mengen an Calciumhydroxid in der verwendeten Suspension, durchgeführt (vgl. Abbildung 7.2). Im ersten Versuch wurde die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration so gewählt, dass sie

einem Versuch mit einer 7,5 Gew.-%igen Xylitol-Lösung entspricht ( $15 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{L}_{\text{Lsg}}$ ). Hierbei lagern sich die Calciumhydroxid-Partikel in den Zwischenräumen des Rieselbettes ab. Zudem baut sich ein Filterkuchen über dem Rieselbett auf. Ein Druckverlust ist über eine Versuchsdauer von 6 Stunden jedoch nicht messbar.

Beim zweiten Versuch wurde die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration so gewählt, dass sie einem Versuch mit einer 22,5 Gew.-%igen Xylitol-Lösung entspricht ( $45 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{L}_{\text{Lsg}}$ ). Auch hier lagern sich die Calciumhydroxid-Partikel in den Zwischenräumen des Rieselbettes ab und es baut sich ein Filterkuchen auf dem Rieselbett auf. Der Druckverlust steigt über die Versuchsdauer von 6 Stunden bis zu einem Wert von 135 mbar an.

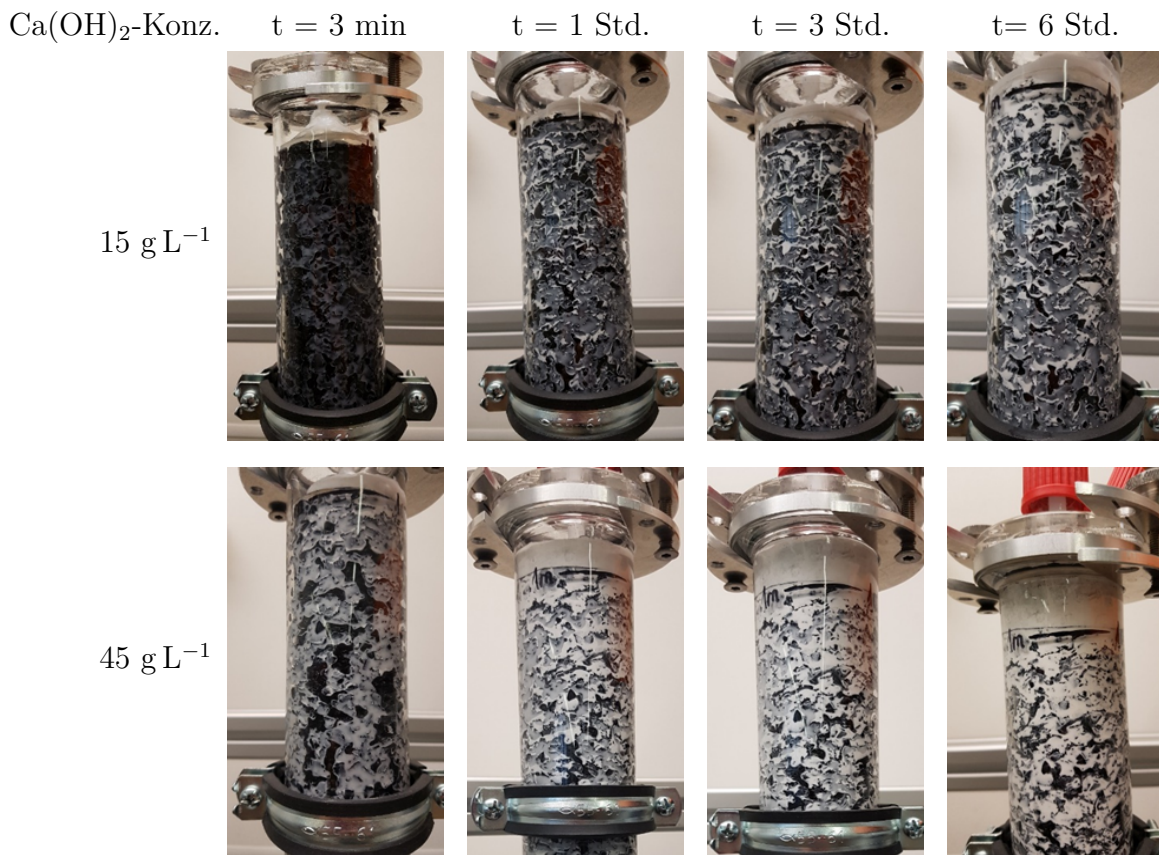


Abbildung 7.2: Blockierung des Rieselbettes durch festes Calciumhydroxid ( $d_K=5 \text{ cm}$ ,  $L=1 \text{ m}$ ,  $15 \text{ bzw. } 45 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{L}_{\text{Lsg}}$ ,  $\dot{V}=0,2 \text{ L}/\text{min}$ ,  $G=1,7 \text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ,  $d_p=2,38 \times 4,76 \text{ mm}$ ).

Grundsätzlich zeigen diese Versuche, dass es durch den Einsatz der festen Base deutliche Probleme bei der technischen Umsetzung des Rieselbettreaktors für die Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösung gibt. Eine Möglichkeit, das Verblocken des Reaktors mit der festen Base zu verhindern, wäre beispielsweise der Einsatz von Monolithen. Auch der Einsatz einer porösen bzw. mit Düsen versetzten Lanze, in der die Calciumhydroxid-Suspension kontinuierlich durch den Reaktor strömt wäre denkbar.

### 7.2.2 Verblockungsverhalten eines Monolithen

Als Alternative zum regellosen Festbett wurde überprüft, ob die Förderung der Suspension durch eine Monolithstruktur ohne Druckverlust und Zusetzen der Kanäle möglich ist (vgl. Abbildung 7.3). Für diese Versuche wurden mehrere Stücke eines Monolithen (Material: Codierit, Kanaldurchmesser: 1,27 mm, Zelldichte: 400 cpsi, Lerraumanteil: 0,75, Länge je 14 cm) in die Versuchsanordnung eingebaut (vgl. Abbildung 3.10).

In einem ersten Versuch wurde die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration so gewählt, dass sie einem Versuch mit einer 7,5 Gew.-%igen Xylitol-Lösung entspricht ( $15 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{L}_{\text{Lsg}}$ ). Hierbei ist, über eine Versuchsdauer von 6 Stunden, weder ein Verblocken der Kanäle des Monolithen noch das Auftreten von Druckverlust erkennbar.

Beim zweiten Versuch wurde die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration so gewählt, dass sie einem Versuch mit einer 22,5 Gew.-%igen Xylitol-Lösung entspricht ( $45 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{L}_{\text{Lsg}}$ ). Hierbei lagern sich die Calciumhydroxid-Partikel an den Wänden der Monolith-Kanäle an, bis einige der Kanäle vollständig verstopfen. Anschließend baut sich auf dem Monolithen ein Filterkuchen auf. Der Druckverlust steigt über die Versuchsdauer von 6 Stunden bis zu einem Wert von 123 mbar an.

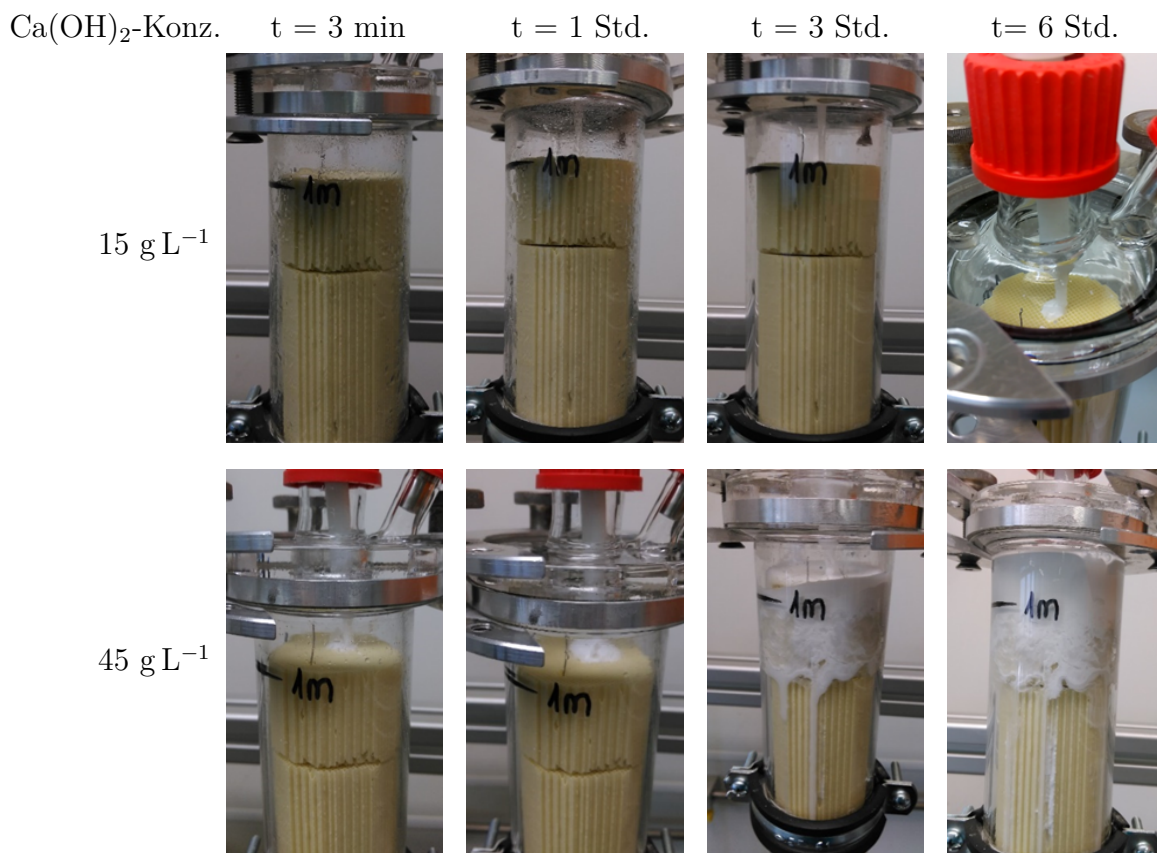


Abbildung 7.3: Durchströmen des Monolithen mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension ( $d_{\text{Rohr}}=5 \text{ cm}$ ,  $L=1 \text{ m}$  (14 cm), 15 bzw. 45  $\text{g}_{\text{Base}}/\text{L}_{\text{Lsg}}$ ,  $\dot{V}=0,2 \text{ L}/\text{min}$ ,  $G=1,7 \text{ kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ,  $d_{\text{Kanal}}=1,27 \text{ mm}$ ).

Grundsätzlich zeigen diese Versuche, dass die eingesetzte Kanalbreite des Monolithen nicht ausreicht, um die Hydrogenolyse einer 22,5 Gew.%igen Xylitol-Lösung durchzuführen. Der Einsatz von Monolithen mit größerer Kanalbreite könnte hierbei zielführend sein. Weiterhin wurden keine Versuche durchgeführt bei denen bereits Gas in der Suspension dispergiert ist. Auch die bei der Durchführung der Hydrogenolyse stattfindende Umsetzung des Calciumhydroxides an den Kanalwänden (d.h. am Katalysator) verringert die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Menge in der Suspension und könnte dadurch den Betrieb deutlich verbessern.

Als Resultat dieser Untersuchungen kann festgehalten werden, dass besonders der Monolith-Reaktor ein großes Potential für die Hydrogenolyse von wässrigen Xylitol-Lösungen bietet. Weiterführende Untersuchungen hinsichtlich der praktischen Umsetzung dieses Reaktorkonzeptes und seiner Eignung für die Xylitol-Hydrogenolyse unter realen Betriebsbedingungen sind jedoch erforderlich.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die heterogen katalysierte Hydrogenolyse von wässriger Xylitol-Lösung zu den Wertprodukten Ethylenglycol und Propylenglycol mit Milchsäure und Glycerin als hauptsächliche Nebenprodukte untersucht. Dazu erfolgte zunächst die Auswahl eines geeigneten kommerziellen Katalysators und die Festlegung der Betriebsbedingungen. Der ausgewählte Katalysator wurde anschließend mittels unterschiedlicher Verfahren charakterisiert. Zudem wurde die Adsorption der einzelnen Komponenten der Xylitol-Hydrogenolyse am Katalysator untersucht.

Für das komplexe Produktspektrum der wässrigen Xylitol-Hydrogenolyse wurden Methoden zur Analyse der Flüssigphase etabliert. Dabei wurden ein Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit Brechungsindex- und UV-Detektor sowie ein Gaschromatograph mit FI-Detektor verwendet. Die quantitative Analyse der Gasphase erfolgte über einen online-Gaschromatographen mit zwei FI-Detektoren.

Zur Ermittlung des Reaktionsnetzwerks für die wässrige Hydrogenolyse von Xylitol wurden neben Xylitol auch die Zwischen- und Endprodukte Ethylen- und Propylenglycol sowie Glycerin und Milchsäure als Edukte eingesetzt. Dadurch konnte ein Reaktionsnetzwerk mit 10 Reaktionen sowohl für die Hauptkomponenten Xylitol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin und Milchsäure als auch für alle anderen Nebenprodukte, zusammengefasst als eine Nebenkompone, aufgestellt werden.

Für die Auslegung eines technischen Prozesses ist neben der Kenntnis des Reaktionsnetzwerkes auch die mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik erforderlich. Dazu wurden zunächst Hydrierversuche unter Variation der Betriebsparameter Temperatur, Druck, Eingangskonzentration, Katalysatormasse und Basenmenge durchgeführt. Die Messung der intrinsischen Kinetik unter Abwesenheit von Stofftransporteinflüssen in Bezug auf den Transport des Wasserstoffes wurde dabei sichergestellt. Die Anwesenheit von Stofftransporteinflüssen aufgrund der Löslichkeitsgeschwindigkeit der festen Base konnte mit den vorhandenen analytischen Möglichkeiten nicht ausgeschlossen werden. Weiterführende Versuche unter online-Messung des pH-Wertes in der Reaktionslösung über die Versuchsdauer sind hierfür notwendig.

Für die mathematische Modellierung der Reaktionskinetik wurden zunächst die Wasserstofflöslichkeit und die gelösten Basenmenge ermittelt. Anschließend konnten die Parameter der Geschwindigkeitsgleichungen durch rechnergestützte Anpassung (mittels "gPROMS®") an die experimentell erfassten Konzentrationsverläufe bei den entsprechenden Betriebsbedingungen



---

bestimmt werden. Mit dem aufgestellten Modell ist eine gute Beschreibung der experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe unter Berücksichtigung des Temperatur-, Druck- und Konzentrationseinflusses möglich ( $T=170-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=40-100\text{ bar}$ , 5-30 Gew.% Xylitol, 1:30-1:15  $\text{g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

Für die Beurteilung der optimalen Betriebsbedingungen ist die Messung und nachfolgend auch die Einstellung eines definierten pH-Wertes wünschenswert. Auch die gelöste Basenmenge, die für die Modellierung der Reaktionskinetik notwendig ist, kann durch eine online-Messung des pH-Wertes bestimmt werden. Für erste Hydrierversuche wurde daher die online-Messung eines pH-äquivalenten Spannungssignals im Reaktor durchgeführt. Dabei wurde qualitativ festgestellt, dass der pH-Wert-Abfall genau zu dem Zeitpunkt stattfindet, an dem die vorgelegte Base durch die gebildeten Säuren vollständig verbraucht ist. Die Umrechnung des Spannungssignals in den äquivalenten pH-Wert erfordert umfangreiche Kalibrierungsmessungen und könnte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

Abschließend wurden Modelle aufgestellt, mit denen die unterschiedlichen Reaktortypen (d.h. der absatzweise und der kontinuierlich betriebene Rührkessel, die Rührkesselkaskade und der Strahlschlaufenreaktor sowie der Rieselbettreaktor und der Monolithreaktor) hinsichtlich Konzentrations- und Temperaturverlauf beschrieben werden können. Für einen Vergleich der Reaktorkonzepte wurde zunächst der Einfluss von Druck, Temperatur sowie Katalysator/Edukt-Verhältnis auf Größe und Produktverteilung im absatzweise betriebenen Rührkessel für den isothermen Fall analysiert. Aus dieser Analyse resultiert die vorläufige Auswahl von Betriebsbedingungen. Der Reaktorvergleich wurde dann bei einer jährlichen Produktionskapazität von 12.000 t Ethylenglycol bei den festgelegten geeigneten Betriebsbedingungen durchgeführt ( $T_{\text{M}}=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p_0=80\text{ bar}$ , 25 Gew.% Xylitol, 5 Gew.% Katalysator,  $U_{\text{Xyl}}=98\text{ }\%$ ). Die vergleichende Darstellung und kritische Betrachtung der Reaktorkonzepte ermöglichte die Auswahl eines Reaktor, der für die industrielle Umsetzung besonders gut geeignet ist. Prinzipiell ist die Durchführung der Xylitol-Hydrogenolyse jedoch in allen genannten Reaktorkonzepten möglich. Probleme ergeben sich allerdings bei der praktischen Umsetzung des Rieselbettreaktors, da eine Verblockung des Katalysatorbettes durch die Ablagerungen der eingesetzten festen Base zu erwarten ist. Bei der praktischen Umsetzung des Monolithreaktors kann diese Problematik durch die Wahl einer geeigneten Zelldichte behoben werden. Jedoch müssen der Entwicklungs- und Kostenaufwand für geeignete Wabenkatalysatoren kritisch betrachtet werden. Bei den Suspensionsreaktoren besitzen die Strahlschlaufenreaktoren sowie die Kaskade im Vergleich zum kontinuierlich betriebenen Rührkessel den Vorteil, dass die Rückvermischung erheblich verringert ist. Besonders die Strahlschlaufenreaktoren sind aufgrund des geringen Reaktorvolumens bei gleichzeitig hoher Ethylenglycol-Ausbeute hervorzuheben. Zudem sind die Investitionskosten

dieses Reaktortyps im Vergleich zur Kaskade durch die geringere Reaktoranzahl niedriger. Obwohl das Reaktorvolumen des absatzweise betriebenen Rührkessels höher ist, als das der meisten anderen Reaktorkonzepte, bietet er den großen Vorteil dass der gesamte Reaktorinhalt entleert werden kann, was besonders in Hinblick auf die Carbonatbildung vorteilhaft ist.

Besonderes Potential für den Anwendungsfall zeigt demnach besonders der Strahlschlaufenreaktor, aber auch der Einsatz von absatzweise betriebenem Rührkessel, Rührkesselkaskade und Monolithreaktor ist praktikabel (vgl. Tabelle 8.1).

Für die abschließende Auswahl eines geeigneten Reaktors für die Hydrogenolyse wässriger Xylitol-Lösungen sind einerseits Untersuchungen zur Langzeitstabilität des verwendeten Katalysators und zur möglichen Verblockungen des Reaktors durch die Verwendung der festen Base sowie andererseits experimentelle Untersuchungen mit den favorisierten Reaktorkonzepten erforderlich.

Tabelle 8.1: Vergleich der unterschiedlichen Reaktorkonzepte bei den in Tabelle 6.10 dargestellten Betriebsbedingungen.

Konzept	Volumen/ m <sup>3</sup>	Vorteile	Nachteile
absatzweise betriebener Rührkessel	69,5	<ul style="list-style-type: none"> <li>Entfernung von Ablagerungen beim Reinigen möglich</li> <li>hohe Flexibilität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Totzeit zum Befüllen &amp; Entleeren</li> <li>Katalysatorabtrennung erforderlich</li> </ul>
kontinuierlich betriebener Rührkessel	305,0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zudosierung der Base einfach möglich</li> <li>gleichbleibende Produktqualität durch Conti-Betrieb</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>hohe Umsatzgrade wg. Rückvermischung nur bei großen Reaktoren möglich</li> <li>Katalysatorabtrennung erforderlich</li> </ul>
Kaskade	59,4	<ul style="list-style-type: none"> <li>höhere Umsatzgrade durch Reihenschaltung mehrerer Kessel</li> <li>Zudosierung der Base einfach möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Regelung mehrerer Reaktoren notwendig</li> <li>Katalysatorabtrennung erforderlich</li> <li>hohe Investitionen für mehrere Reaktoren</li> </ul>
Strahl-schlaufen-reaktor	51,2	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbesserter Stoffaustausch durch hohe Turbulenz</li> <li>geringere Investitionskosten im Vgl. zur Kaskade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Katalysatorabtrennung erforderlich</li> </ul>
Monolith-reaktor	16,1	<ul style="list-style-type: none"> <li>Katalysatorabtrennung nicht notwendig</li> <li>hohe Katalysatorbeladung möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>hohe Herstellkosten der Monolithe</li> <li>zusätzlicher Entwicklungsaufwand für neue Katalysatorgeometrie</li> </ul>
Rieselbett-reaktor	3,8	<ul style="list-style-type: none"> <li>Katalysatorabtrennung nicht notwendig</li> <li>hohe Katalysatorbeladung möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>hoher Druckverlust über Reaktorlänge vorhanden</li> <li>Verblockung durch feste Base vermutlich nicht zu vermeiden</li> <li>Stofftransportlimitierung im Katalysator</li> </ul>

# 9 Verzeichnisse

## 9.1 Literaturverzeichnis

- [1] IHS Markit, Hrsg. *CEH Marketing Research Report: Ethylene glycols*. März 2018. URL: <https://ihsmarkit.com/products/ethylene-glycols-chemical-economics-handbook.html> (abgerufen am 28.03.2019).
- [2] IHS Markit, Hrsg. *CEH Marketing Research Report: Propylene glycols*. November 2017. URL: <https://ihsmarkit.com/products/propylene-oxide-chemical-economics-handbook.html> (abgerufen am 28.03.2019).
- [3] S. Rebsdats und D. Mayer. „Ethylene oxide“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 13. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 547–572.
- [4] S. Rebsdats und D. Mayer. „Ethylene glycol“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 13. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 531–546.
- [5] H. Baer, M. Bergamo, A. Forlin, L. H. Pottenger und J. Lindner. „Propylene oxide“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 41. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 246–274.
- [6] C. J. Sullivan. „Propanediols“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 30. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 233–242.
- [7] M. J. Climent, A. Corma und S. Iborra. „Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts“. In: *Green Chemistry* 13(3) (2011), S. 520–540.
- [8] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma und J. Gong. „Ethylene glycol. Properties, synthesis and applications“. In: *Chemical Society reviews* 41(11) (2012), S. 4218–4244.
- [9] X. Jin. „Catalytic conversion of biomass-derived polyols to value-added chemicals. Catalysis and kinetics“. Dissertation. University of Kansas School of Engineering, 2014. 308 S.

- 
- [10] G. Fiorentino, M. Ripa und S. Ulgiati. „Chemicals from biomass. A review“. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 11(1) (2017), S. 195–214.
- [11] C. A. Quispe, C. J. Coronado und J. A. Carvalho Jr. „Glycerol. Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27 (2013), S. 475–493.
- [12] H. Lieth und R. H. Whittaker. *Primary productivity of the biosphere*. Bd. 14. Ecological studies. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1975. 340 S.
- [13] A. M. Ruppert, K. Weinberg und R. Palkovits. „Hydrogenolysis goes bio. From carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals“. In: *Angewandte Chemie* 51(11) (2012), S. 2564–2601.
- [14] A. K. Beine. „Wertschöpfung aus Hemicellulose. Produktion von Glykolen aus Xylitol“. Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Dissertation. RWTH Aachen, 2019.
- [15] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla und R. Karinen. „Glycerol“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 17. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 67–82.
- [16] J. N. Starr und G. Westhoff. „Lactic acid“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 20. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 219–226.
- [17] D. Bari. *Alternative routes to MEG. The many "colors" of technology*. Präsentation (World Petrochemical Conference). Houston, 27. März 2014.
- [18] J. C. Noronha, E. J. Campbell, B. T. Keen, D. A. Nagaki, H. Soo, D. A. Spears und J. F. Szul. „Two-stage, gas phase process for the manufacture of alkylene glycol“. US 8309771 B2. Dow Technology Investments LLC. 2012.
- [19] B. Osborne und T. C. Cleveland. „Rising returns“. In: *Hydrocarbon Engineering* 13 (2008), S. 75–80.
- [20] H. J. van Millingen und P. Veenstra. „Process for the preparation of alkylene glycol“. WO 2009/071651 A1. Shell International B.V. 2009.
- [21] T. Susumu, K. Fujii, K. Nishihara, M. Matsuda und K. Mizutare. „Process for continuously preparing ethylene glycol“. EP 0046983 B1. Ube Industries Ltd. 1987.

- [22] M. L. Lopes, de Lima Paulillo, Silene Christina, A. Godoy, R. A. Cherubin, M. S. Lorenzi, F. H. C. Giometti, C. D. Bernardino, de Amorim Neto, Henrique Berbert und H. V. de Amorim. „Ethanol production in Brazil. A bridge between science and industry“. In: *Brazilian Journal of Microbiology* 47 (2016), S. 64–76.
- [23] A. Mohsenzadeh, A. Zamani und M. J. Taherzadeh. „Bioethylene production from ethanol. A review and techno-economical evaluation“. In: *ChemBioEng Reviews* 4(2) (2017), S. 75–91.
- [24] M. Asaro. *PEP Consolidated Report CR003. Propylene oxide*. Hrsg. von IHS Chemical. 2015.
- [25] Johnson Matthey Process Technologies, Hrsg. *Process description: Propylene glycol (PG)*. Johnson Matthey Group. 2017.
- [26] M. Pagliaro. *Glycerol. The renewable platform chemical*. Elsevier Science, 2017.
- [27] J. P. Schmidt. „Preparation of ethylbenzene hydroperoxide“. US 4066706. Halcon International inc. 1978.
- [28] M. Becker und S. Khoobiar. „Process for the dehydration of aralkanols“. US 3526674 A. I. Halcon International. 1970.
- [29] H. P. Wulff. „Heterogeneous catalyst for olefin epoxidation“. US 3829392. Shell Oil Company. 1974.
- [30] J. Tsuji, M. Ishino, J. Yamamoto und N. Oku. „Development of new propylene oxide process“. In: *Sumitomo Kagaku* 2006(I) (2006), S. 1–8.
- [31] K. H. Simmrock. „Die Herstellungsverfahren für Propylenoxid und ihre elektrochemische Alternative“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 48(12) (1976), S. 1085–1238.
- [32] R. O’Connor. *The propylene oxide problem*. Hrsg. von Independent Chemical Information Service. Reed Business Information Limited. 2017. URL: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2017/07/06/10122038/the-propylene-oxide-problem/> (abgerufen am 01.04.2019).
- [33] T. Haas, W. Hofen, J. Sauer und G. Thiele. „Process for the epoxidation of olefins“. US 6600055 B2. Degussa AG und Uhde GmbH. 2003.
- [34] F. Schmidt, M. Bernhard, H. Morell und M. Pascaly. „HPPO process technology. A novel route to propylene oxide without coproducts“. In: *Chimica oggi* 32(2) (2014), S. 31–35.
- [35] T. Seo und J. Tsuji. „Process for producing propylene oxide“. US 6646139 B2. Sumitomo Chemical Company. 2003.

- 
- [36] M. W. M. Tuck. „Process for the hydrogenation of glycerol to propylene glycol“. US 8227646 B2. Davy Process Technology Limited. 2012.
- [37] F. Cavani, S. Albonetti, F. Basile und A. Gandini, Hrsg. *Chemicals and fuels from bio-based building blocks*. Bd. 1. John Wiley & Sons, 2016.
- [38] „Improvements in or relating to the manufacture of glycerol and glycols“. GB 430576. E I du Pont de Nemours and Co. 1935.
- [39] R. N. Du Puis. „Process for hydrogenolysis of crude sugar bearing materials“. US 2282603. Association of American Soap and Glycerine Producers Inc. 1942.
- [40] R. R. Bottoms. „Hydrogenolysis of polyhydric alcohols“. US 2335731 A. R. R. Bottoms. 1943.
- [41] L. A. Stengel und F. E. Maple. „Catalyst and process for producing polyhydroxy compounds“. US 2381316 A. IMC Chemical Group Inc. 1945.
- [42] M. Dubeck und G. G. Knapp. „Two stage hydrogenolysis of carbohydrate to glycols using sulfide modified ruthenium catalyst in second stage“. US 4476331 A. Ethyl Corporation. 1984.
- [43] L. Schuster. „Process for the preparation of lower polyhydric alcohols“. US 5107018. BASF Aktiengesellschaft. 1992.
- [44] S. P. Chopade, D. J. Miller, J. E. Jackson, J. G. Frye und A. H. Zacher. „Catalysts and process for hydrogenolysis of sugar alcohols to polyols“. US 6291725 B1. Board of Trustees operating Michigan State University, Battelle Memorial Institute und Pacific Northwest Laboratory. 2001.
- [45] T. A. Werpy, J. G. Frye, A. H. Zacher und D. J. Miller. „Hydrogenolysis of C<sub>5</sub>-carbon sugars, sugar alcohols and other methods and compositions for reactions involving hydrogen“. US 6479713 B1. Battelle Memorial Institute. 2002.
- [46] T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, N. Ji, J. Pang, Z. Tai, L. Zhou, J. G. Chen und X. Wang. „Method for producing ethylene glycol from polyhydric compound“. US 2011/0046419 A1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. 2011.
- [47] T. Zhang, Z. Tai, A. Wang und M. Zheng. „Methods for preparing ethylene glycol from polyhydric compounds“. US 2012/0172633 A1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. 2012.
- [48] T. Zhang, M. Zheng und A. Wang. „Method for preparing ethylene glycol and 1,2-propylene glycol by using saccharide solution“. CN 102675045 A. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. 2012.

- [49] M. Zheng, T. Zhang, J. Pang, Y. Jiang, A. Wang und X. Wang. „A method for the preparation of ethylene glycol corncob as starting material“. CN 102731255 A. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. 2012.
- [50] T. Zhang, S. Chen, M. Zheng, A. Wang, T. Yu und Y. Ding. „Method for producing ethylene glycol and 1,2-propylene glycol through continuous hydrocrackin of sugars“. CN 102643165 A. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. 2012.
- [51] T. N. Kalnes, J. A. Kocal und J. Q. Chen. „Process for generation of polyols from saccharides“. US 2011/0313208 A1. UOP LLC. 2011.
- [52] J. B. Powell. „Co-production of biofuels and glycols“. US 2012/0323051 A1. Shell Oil Company. 2012.
- [53] E. van der Heide und G. S. Wagle. „Process for the preparation of glycols“. WO 2014/161852 A1. Shell Internationale research Maatschappij B.V. und Shell Oil Company. 2014.
- [54] A. S. Hussain, P. G. Law, M. Zheng, J. Pang und T. Zhang. „Selective conversion of saccharide containing feedstock to ethylene glycol“. WO 2015/154258 A1. Dalian Institute of Chemical Physics und Petroliaam Nasional Berhad. 2015.
- [55] M. Bernardi, I. Bozzano und D. Todaro. „Continuous process for producing an ethylene glycol stream“. WO 2015/128202 A1. Biochemtex S.P.A. 2015.
- [56] Schreck, David, James, R. Chrisman, B. Albin und N. A. Clinton. „Process for the continuous production of ethylene glycol from carbohydrates“. US 2015/0329449 A1. Iowa Corn Promotion Board. 2015.
- [57] E. van der Heide und P. Huizenga. „Process for the conversion of saccharide-containing feedstock“. WO 2015/028593 A1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V. 2015.
- [58] Van der Waal, Jon Cornells und G. J. M. Grunter. „Process for preparing ethylene glycol from a carbohydrate“. WO 2016/114658 A1. Avantium Knowledge Centre B.V. 2016.
- [59] Van der Waal, Jon Cornells und G. J. M. Grunter. „Continuous process for preparing ethylene glycol from a carbohydrate source“. WO 2016/114661 A1. Avantium Knowledge Centre B.V. 2016.
- [60] Van der Waal, Jon Cornells, G. J. M. Grunter und E.-J. Ras. „Process for preparing ethylene glycol from a carbohydrate source“. WO 2016/114659 A1. Avantium Knowledge Centre B.V. 2016.



- 
- [61] Van der Waal, Jon Cornells, G. J. M. Grunter und P. Claassens-Dekker. „Process for preparing ethylene glycol from a carbohydrate source“. WO 2016/114660 A1. Avantium Knowledge Centre B.V. 2016.
- [62] E. van der Heide, P. Huizenga und De Vlieger, Dionysius Jacobus Maria. „Process for the production of alkylene glycols“. WO 2017/137440 A1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V. und Shell Oil Company. 2017.
- [63] D. Muthusamy, P. Huizenga und V. Q. Nguyen. „Method for the production of glycols from a carbohydrate feed“. WO 2017/070067 A1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V. und Shell Oil Company. 2017.
- [64] L. A. Chewter, P. Huizenga, Lange, Jean Paul Andre Marie Joseph Ghislain, D. Muthusamy, T. M. Nisbet und E. van der Heide. „Process for the preparation of glycols“. WO 2017/097847 A1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V. und Shell Oil Company. 2017.
- [65] E. van der Heide, P. Huizenga und De Vlieger, Dionysius Jacobus Maria. „Process for the production of glycols“. WO 2018/024787 A1. Shell Internationale Research Maatschappij B.V. und Shell Oil Company. 2018.
- [66] C. M. Osmundsen, E. Taarning und M. S. Holm. „Process for the preparation of ethylene glycol from sugars“. US 9926247 B2. Haldor Topsoe AS. 2018.
- [67] A. Tullo. „New route planned to biobased ethylene glycol“. In: *C&EN Global Enterprise* 95(46) (2017), S. 10.
- [68] A. McLeod. „Sweet success. Fortress looks ahead to biorefining“. In: *PLANT* 77(7) (2018), S. 25–26.
- [69] Plasteurope.com, Hrsg. *Avantium*. 3. Apr. 2019. URL: [https://www.plasteurope.com/news/AVANTIUM\\_t242135/](https://www.plasteurope.com/news/AVANTIUM_t242135/) (abgerufen am 22.07.2019).
- [70] Agro & Chemistry, Hrsg. *Bio-MEG demoplant Avantium to be located in Delfzijl*. 11. Juli 2019. URL: <https://www.agro-chemistry.com/news/bio-meg-demoplant-avantium-to-be-located-in-delfzijl/> (abgerufen am 15.09.2019).
- [71] F. Auneau, M. Berchu, G. Aubert, C. Pinel, M. Besson, D. Todaro, M. Bernardi, T. Ponsetti und R. Di Felice. „Exploring the reaction conditions for Ru/C catalyzed selective hydrogenolysis of xylitol alkaline aqueous solutions to glycols in a trickle-bed reactor“. In: *Catalysis Today* 234 (2014), S. 100–106.

- [72] M. Rivière, N. Perret, A. Cabiac, D. Delcroix, C. Pinel und M. Besson. „Xylitol hydrogenolysis over ruthenium-based catalysts. Effect of alkaline promoters and basic oxide-modified catalysts“. In: *ChemCatChem* 9(12) (2017), S. 2145–2159.
- [73] R. V. Chaudhari, A. Torres, X. Jin und B. Subramaniam. „Multiphase catalytic hydrogenolysis/hydrodeoxygenation processes for chemicals from renewable feedstocks. Kinetics, mechanism, and reaction engineering“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(44) (2013), S. 15226–15243.
- [74] W. Reschetilowski. *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. 282 S.
- [75] A. B. Miller, M. Raghunath, V. Sokolovskii, C. G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., W. Shen und W. Turbeville. „Catalyst for polyol hydrogenolysis“. US 9205412 B2. Clariant Corporation. 2015.
- [76] J. R. Sowa, Hrsg. *Catalysis of organic reactions*. Chemical Industries. CRC Press, 2005.
- [77] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud und J. Barbier. „Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur-modified ruthenium“. In: *Journal of Molecular Catalysis* 70(1) (1991), S. 99–110.
- [78] J. Sun und H. Liu. „Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts“. In: *Green Chemistry* 13(1) (2011), S. 135–142.
- [79] K. L. Deutsch, D. G. Lahr und B. H. Shanks. „Probing the ruthenium-catalyzed higher polyol hydrogenolysis reaction through the use of stereoisomers“. In: *Green Chemistry* 14(6) (2012), S. 1635–1642.
- [80] X. Jin, D. Roy, P. S. Thapa, B. Subramaniam und R. V. Chaudhari. „Atom economical aqueous-phase conversion (APC) of biopolyols to lactic acid, glycols, and linear alcohols using supported metal catalysts“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(11) (2013), S. 1453–1462.
- [81] J. Lee, Y. Xu und G. W. Huber. „High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013), S. 98–107.
- [82] T. Soták, T. Schmidt und M. Hronec. „Hydrogenolysis of polyalcohols in the presence of metal phosphide catalysts“. In: *Applied Catalysis A: General* 459 (2013), S. 26–33.

- 
- [83] Z. Huang, J. Chen, Y. Jia, H. Liu, C. Xia und H. Liu. „Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over copper catalysts“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014), S. 377–386.
- [84] H. Liu, Z. Huang, C. Xia, Y. Jia, J. Chen und H. Liu. „Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over silica dispersed copper catalysts prepared by a precipitation-gel method“. In: *ChemCatChem* 6(10) (2014), S. 2918–2928.
- [85] R. Ooms, M. Dusselier, J. A. Geboers, B. op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J. A. Martens, A. Redl und B. F. Sels. „Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor. High productivity and reaction network elucidation“. In: *Green Chem* 16(2) (2014), S. 695–707.
- [86] J. Sun und H. Liu. „Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on Ni/C and basic oxide-promoted Ni/C catalysts“. In: *Catalysis Today* 234 (2014), S. 75–82.
- [87] X. Jin, J. Shen, W. Yan, M. Zhao, P. S. Thapa, B. Subramaniam und R. V. Chaudhari. „Sorbitol hydrogenolysis over hybrid Cu/CaO-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Tunable activity and selectivity with solid base incorporation“. In: *ACS Catalysis* 5(11) (2015), S. 6545–6558.
- [88] Z. Zhou, S. Dai, J. Qin, P. Yu und W. Wu. „Preparation of nano-Ni/meso-Ce-TiO<sub>2</sub> by one-step in a sol-gel system and its catalytic performance for hydrogenolysis of xylitol“. In: *RSC Advances* 5(86) (2015), S. 70410–70416.
- [89] A. K. Beine, A. J. D. Krüger, J. Artz, C. Weidenthaler, C. Glotzbach, P. J. C. Hausoul und R. Palkovits. „Selective production of glycols from xylitol over Ru on covalent triazine frameworks. Suppressing decarbonylation reactions“. In: *Green Chemistry* 20(6) (2018), S. 1316–1322.
- [90] S. Li, Y. Zan, Y. Sun, Z. Tan, G. Miao, L. Z. Kong und Y. Sun. „Efficient one-pot hydrogenolysis of biomass-derived xylitol into ethylene glycol and 1,2-propylene glycol over Cu-Ni-ZrO<sub>2</sub> catalyst without solid bases“. In: *Journal of Energy Chemistry* (2018).
- [91] H. Liu, Z. Huang, H. Kang, X. Li, C. Xia, J. Chen und H. Liu. „Efficient bimetallic NiCu-SiO<sub>2</sub> catalysts for selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018), S. 251–263.
- [92] M. Rivière, N. Perret, D. Delcroix, A. Cabiach, C. Pinel und M. Besson. „Solvent effect in hydrogenolysis of xylitol over bifunctional Ru/MnO/C catalysts under alkaline-free conditions“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6(3) (2018), S. 4076–4085.

- [93] M. Rivière, N. Perret, D. Delcroix, A. Cabiach, C. Pinel und M. Besson. „Ru-(Mn-M)Ox solid base catalysts for the upgrading of xylitol to glycols in water“. In: *Catalysts* 8(8) (2018), S. 331–344.
- [94] G. Ertl und T. Gloyna. „Katalyse: Vom Stein der Weisen zu Wilhelm Ostwald“. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 217 (2003), S. 1207–1219.
- [95] C. Blöss. *Entropie. Universelle Aspekte einer physikalischen Mengengröße*. Books on Demand, 2010. 318 S.
- [96] B. Reckter. „Ohne Katalyse läuft nichts“. In: *VDI Nachrichten*( 28) (13. Juli 2017). URL: <https://www.vdi-nachrichten.com/Fokus/Ohne-Katalyse-laeuft> (abgerufen am 02.04.2019).
- [97] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hrsg. *Lanxess feiert 100 Jahre Katalysatorexpertise in Leverkusen*. 2. Jan. 2019. URL: <https://www.chemanager-online.com/themen/forschung-labor/lanxess-feiert-100-jahre-katalysatorexpertise-leverkusen> (abgerufen am 02.04.2019).
- [98] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits und A. Renken. *Technische Chemie*. 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. 780 S.
- [99] G. Emig und E. Klemm. *Chemische Reaktionstechnik*. Unter Mitarb. von K. D. Hungenberg. 6. Auflage. Springer Berlin Heidelberg, 2017. 585 S.
- [100] C. Kirstein. „Kinetische Messungen bei der heterogen katalysierten Hydrierung von wässriger Bernsteinsäurelösung“. Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik. Masterarbeit. Technische Universität Clausthal, 2015.
- [101] C. Eisenbeis. „Hydratisierung von Glucose in einem monolithischen Schlaufenreaktor“. Institut für Chemische Verfahrenstechnik. Dissertation. Technische Universität Clausthal, 2010. 149 S.
- [102] O. A. Hougen und K. M. Watson. *Chemical process principles*. John Wiley & Sons, Inc., 1943. 1159 S.
- [103] G. H. Twigg und E. K. Rideal. „The exchange reaction between ethylene and deuterium on a nickel catalyst“. In: *Proceedings of the royal Society A* 171(944) (1939).
- [104] I. Horiuti und M. Polanyi. „Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts“. In: *Transactions of Faraday Society* 30 (1934), S. 1164–1172.
- [105] W. K. Lewis und W. G. Whitman. „Principles of gas absorption“. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 16(12) (1924), S. 1215–1220.

- 
- [106] A. W. Nienow. „Stirred tank reactors“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 34. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 415–432.
- [107] *ambr<sup>®</sup> 15 cell culture. The industry standard single-use advanced micro bioreactor system*. Sartorius Stedim. 2016. URL: [https://www.sartorius.de/mediafile/Broch\\_ambr\\_15\\_SBI1522-e.pdf](https://www.sartorius.de/mediafile/Broch_ambr_15_SBI1522-e.pdf) (abgerufen am 03.04.2019).
- [108] *Referenzliste Biogasanlagen Deutschland*. Rückert NatUrgas GmbH. URL: <http://www.rueckert-naturgas.de/fileadmin/content/referenzen/pdf/Referenzliste-Deutschland-2017-06-27.pdf> (abgerufen am 03.04.2019).
- [109] A. W. Nienow. „Stirring and stirred-tank reactors“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86(12) (2014), S. 2063–2074.
- [110] E. H. Stitt. „Alternative multiphase reactors for fine chemicals. A world beyond stirred tanks?“. In: *Chemical Engineering Journal* 90 (2002), S. 47–60.
- [111] M. P. Dudukovic, Ž. V. Kuzeljevic und D. P. Combest. „Three-phase trickle-bed reactors“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 49. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 1–34.
- [112] H. Chmiel, Hrsg. *Bioprozesstechnik*. ger. 3. Auflage. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2011. 540 S.
- [113] K.-D. Henkel. „Reactor types and their industrial applications“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 49. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 293–328.
- [114] Y. T. Shah. *Gas-liquid-solid reactor design*. McGraw-Hill Book Company Inc., 1979. 381 S.
- [115] A. K. Coker. *Modeling of chemical kinetics and reactor design*. Houston: Gulf Professional Publishing, 2001. 1126 S.
- [116] J. P. Wen, X. Q. Jia und W. Feng. „Hydrodynamic and mass transfer of gas-liquid-solid three-phase internal loop airlift reactors with nanometer solid particles“. In: *Chemical Engineering & Technology* 28(1) (2005), S. 53–60.
- [117] W. Jianping, H. Lin, Z. Yong, L. Chao und C. Yunlin. „Solid–liquid mass transfer in a gas–liquid–solid three-phase reversed flow jet loop reactor“. In: *Chemical Engineering Journal* 78(2-3) (2000), S. 231–235.
- [118] *Advanced BUSS loop<sup>®</sup> reactor technology*. Buss ChemTech AG, 2009. (Abgerufen am 03.04.2019).

- [119] H. Warmeling, A. Behr und A. J. Vorholt. „Jet loop reactors as a versatile reactor set up. Intensifying catalytic reactions. A review“. In: *Chemical Engineering Science* 149 (2016), S. 229–248.
- [120] A. M. Jamshidi, M. Sohrabi, F. Vahabzadeh und B. Bonakdarpour. „Hydrodynamic and mass transfer characterization of a down flow jet loop bioreactor“. In: *Biochemical Engineering Journal* 8(3) (2001), S. 241–250.
- [121] R. J. Malone. „Loop reactor technology improves catalytic hydrogenations“. In: *Chemical Engineering Progress* 53 (1980).
- [122] J. Hagen. *Industrial catalysis. A practical approach*. John Wiley & Sons, 2006. 544 S.
- [123] G. Eigenberger. „Fixed-bed reactors“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Bd. 15. Weinheim: John Wiley & Sons, S. 89–128.
- [124] M. H. Al-Dahhan, F. Larachi, M. P. Dudukovic und A. Laurent. „High-pressure trickle-bed reactors. A review“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36(8) (1997), S. 3292–3314.
- [125] V. V. Ranade, R. V. Chaudhari und P. R. Gunjal. *Trickle bed reactors. Reactor engineering & applications*. Elsevier, 2011. 285 S.
- [126] S. Govender und H. Friedrich. „Monoliths. A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation“. In: *Catalysts* 7(12) (2017). PII: catal7020062, S. 62–91.
- [127] K. Pangarkar, T. J. Schildhauer, J. R. van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn und J. A. Moulijn. „Structured packings for multiphase catalytic reactors“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(10) (2008), S. 3720–3751.
- [128] S. Roy, T. Bauer, M. Al-Dahhan, P. Lehner und T. Turek. „Monoliths as multiphase reactors. A review“. In: *AIChE Journal* 50(11) (2004), S. 2918–2938.
- [129] J. J. Heiszwolf, L. B. Engelvaart, van den Eijnden, Menno G., M. T. Kreutzer, F. Kapteijn und J. A. Moulijn. „Hydrodynamic aspects of the monolith loop reactor“. In: *Chemical Engineering Science* 56(3) (2001), S. 805–812.
- [130] R. H. Heck, S. Gulati und R. J. Farrauto. „The application of monoliths for gas phase catalytic reactions“. In: *Chemical Engineering Journal* 82 (2001), S. 149–156.
- [131] T. Bauer, M. Schubert und R. Lange. „Prozessintensivierung heterogen katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen mit Monolithreaktoren“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77(11) (2005), S. 1683–1692.

- 
- [132] *AutoSam<sup>TM</sup> 360*. HiTec Zang GmbH. URL: <http://hitec-zang.de/en/products-solutions/liquid-handling-systems/sampling-systems/default-sampling-system/> (abgerufen am 23.07.2019).
- [133] N. B. of Consultants & Engineers. *Industrial alcohol technology handbook*. Hrsg. von A. K. Gupta. Asia Pacific Business Press Inc., 2010. 552 S.
- [134] D. R. Lide, Hrsg. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 84. Auflage. CRC Press, 2003. 2616 S.
- [135] M. D. Pelta, G. A. Morris, M. J. Stchedroff und S. J. Hammond. „A one-shot sequence for high-resolution diffusion-ordered spectroscopy“. In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 40(13) (2002), S. 147–152.
- [136] M. Nilsson, M. Khajeh, A. Botana, M. A. Bernstein und G. A. Morris. „Diffusion NMR and trilinear analysis in the study of reaction kinetics“. In: *Chem. Commun.* 10 (2009), S. 1252–1254.
- [137] M. Hamidipour, F. Larachi und Z. Ring. „Hydrodynamic observations of trickle beds under filtration conditions“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(25) (2007), S. 8336–8342.
- [138] A. Torres, D. Roy, B. Subramaniam und R. V. Chaudhari. „Kinetic modeling of aqueous-phase glycerol hydrogenolysis in a batch slurry reactor“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(21) (2010), S. 10826–10835.
- [139] B. Battsengel. „Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme. Untersuchungen am Modellsystem der Ni-katalysierten Hydrierung von 1-Octen“. Dissertation. RWTH Aachen, 2002. 161 S.
- [140] H. Stephen und T. Stephen. *Solubilities of inorganic and organic compounds. Binary systems*. Bd. 1, Part 1. Pergamon Press, 1963.
- [141] J. Wisniak, M. Hershkowitz, R. Leibowitz und S. Stein. „Hydrogen solubility in aqueous solutions of sugars and sugar alcohols“. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 19(3) (1974), S. 247–249.
- [142] R. Wiebe, V. L. Gaddy und C. Heins. „The solubility of hydrogen in water at 50, 75 and 100° from 25 to 1000 Atmospheres“. In: *Journal of the American Chemical Society* 55(3) (1934), S. 947–953.
- [143] J. Jung. „Löslichkeit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Wasser zwischen 0° und 300 °C“. Dissertation. RWTH Aachen, 1968.

- [144] H. Schäfer. „Heterogen katalysierte Hydrierung wässriger Maleinsäurelösungen“. Lehrstuhl für Technische Chemie I (Reaktionstechnik). Dissertation. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2005. 104 S.
- [145] B. E. Poling, J. M. Prausnitz und J. P. O’Connell. *The properties of gases and liquids*. 5. Auflage. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [146] K. D. Dahm und D. P. Visco. *Fundamentals of chemical engineering thermodynamics*. Cengage Learning, 2014. 720 S.
- [147] National Lime Association, Hrsg. *Lime: The versatile chemical. Properties of typical commercial lime products*. Arlington. (Abgerufen am 02.08.2018).
- [148] M. Luthardt. *pH-Wert und Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid*. 2019. URL: <https://dr-luthardt.de/chemie.htm?tip=caoh> (abgerufen am 27.07.2019).
- [149] L. B. Yeatts und W. L. Marshall. „Aqueous systems at high temperature. XVIII. Activity coefficient behavior of calcium hydroxide in aqueous sodium nitrate to the critical temperature of water“. In: *Journal of physical Chemistry* 71(8) (1967), S. 2641–2650.
- [150] P. L. Brown und C. Ekberg. *Hydrolysis of metal ions*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 945 S.
- [151] S. Ali und A. Ali S. „Determination of thermodynamic parameters from the dissolution of calcium hydroxide in mixed solvent systems by pH-metric method“. In: *Journal of Physical Chemistry & Biophysics* 3(2) (2013).
- [152] O. Levenspiel. *Chemical reaction engineering*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 688 S.
- [153] D. E. Giles, I. M. Ritchie und B.-A. Xu. „The kinetics of dissolution of slaked lime“. In: *Hydrometallurgy* 32(1) (1993), S. 119–128.
- [154] J. Wang, T. C. Keener, G. Li und S.-J. Khang. „The dissolution rate of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in aqueous solutions“. In: *Chemical Engineering Communications* 169(1) (1998), S. 167–184.
- [155] K. Johannsen und S. Rademacher. „Modelling the kinetics of calcium hydroxide dissolution in water“. In: *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 27(2) (1999), S. 72–78.
- [156] Process Systems Enterprise Ltd., Hrsg. *gPROMS<sup>®</sup> advanced user guide*. Version Auflage 2.3. 2004.
- [157] P. Atkins und J. de Paula. *Atkins’ physical chemistry*. 8. Auflage. W. H. Freeman and Company, 2006. 1053 S.



- 
- [158] G. Völker. „Photokatalytische Verfahren zur Reinigung  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}$ -haltiger Abgase“. Dissertation. Universität Hannover, 2000. 172 S.
- [159] M. Zlokarnik und H. Judat. „Rohr- und Scheibenrührer - zwei leistungsfähige Rührer zur Flüssigkeitsbegasung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 39(20) (1967), S. 1163–1168.
- [160] J. Hagen. *Chemiereaktoren. Grundlagen, Auslegung und Simulation*. 2. Auflage. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. 464 S.
- [161] M. P. Dudukovic. „Reaction engineering. Status and future challenges“. In: *Chemical Engineering Science* 65(1) (2010), S. 3–11.
- [162] E. Schmidt und U. Grigull. *Properties of water and steam in SI-units*. 3. Auflage. Springer, 1979.
- [163] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg. *VDI-heat atlas*. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. 1607 S.
- [164] J. V. Sengers und B. Kamgar-Parsi. „Representative equations for the viscosity of water substance“. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 13(1) (1984), S. 185–205.
- [165] H. Li und A. Prakash. „Influence of slurry concentrations on bubble population and their rise velocities in a three-phase slurry bubble column“. In: *Powder Technology* 113(1-2) (2000), S. 158–167.
- [166] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Hrsg. *VDI-Wärmeatlas*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [167] C. R. Wilke und P. Chang. „Correlations of diffusion coefficients in dilute solutions“. In: *AIChE Journal* 1(2) (1955), S. 264–270.
- [168] J. R. Welty, C. E. Wicks, R. E. Wilson und G. L. Rorrer. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. 5. Auflage. John Wiley & Sons, 2007.
- [169] B. Tong, Z.-C. Tan, Q. Shi, Y.-S. Li, D.-T. Yue und S.-X. Wang. „Thermodynamic investigation of several natural polyols (I). Heat capacities and thermodynamic properties of xylitol“. In: *Thermochimica Acta* 457(1-2) (2007). PII: S0040603107001013, S. 20–26.
- [170] G. Saville und H. A. Gundry. „The heats of combustion, solution and ionization of lactic acid“. In: *Transactions of Faraday Society* 55 (1959), S. 2036–2038.
- [171] R. Naef. „Calculation of the isobaric heat capacities of the liquid and solid phase of organic compounds at and around 298.15 K based on their “true” molecular volume“. In: *Molecules* 24(8) (2019), S. 1626–1685.

- [172] E. Crezee. „Three-phase hydrogenation of D-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst. Mass transfer and kinetics“. In: *Applied Catalysis A: General* 251(1) (2003), S. 1–17.
- [173] E. Dietrich, C. Mathieu, H. Delmas und J. Jenck. „Raney-nickel catalyzed hydrogenations. Gas-liquid mass transfer in gas-induced stirred slurry reactors“. In: *Chemical Engineering Science* 47(13-14) (1992), S. 3597–3604.
- [174] D. M. Levins und J. R. Glastonbury. „Particle-Liquid hydrodynamica and mass-transfer in a stirred vessel. Part 2: Mass-transfer“. In: *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* 50(2) (1972), S. 132–136.
- [175] E. Wegener. *Festigkeitsberechnung Verfahrenstechnischer Apparate*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. 1021 S.
- [176] H.-J. Warnecke, M. Geisendörfer, P. Hußmann, D. C. Hempel und H. Langemann. „Volumenbezogene Stoffübergangskoeffizienten beim Strahldüsen-Schlaufenreaktor“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 59(10) (1987), S. 798–800.
- [177] G. Berčič und A. Pintar. „The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries“. In: *Chemical Engineering Science* 52(21-22) (1997), S. 3709–3719.
- [178] M. T. Kreutzer, P. Du, J. J. Heiszwolf, F. Kapteijn und J. A. Moulijn. „Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors“. In: *Chemical Engineering Science* 56(21-22) (2001), S. 6015–6023.
- [179] J.-C. Charpentier. „General characteristics of multiphase gas-liquid reactors. Hydrodynamics and mass transfer“. In: *Multiphase chemical reactors. Volume II — Design methods*. Hrsg. von A. E. Rodrigues, J. M. Calo und N. H. Sweed. 1. Auflage. Nato Science Series E Bd. 52. Springer Netherlands, 1981, S. 157–269.
- [180] T. Hirose, Y. Mori und Y. Sato. „Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed reaktor with cocurrent gas-liquid downflow“. In: *Journal of chemical Engineering of Japan* 9(3) (1976), S. 220–225.

## 9.2 Abkürzungsverzeichnis

äq.	äquivalent
Bdg.	Bedingungen
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
ca.	circa
CHP	Cumolhydroperoxid (eng.: cumene hydroperoxide)
CHPO	Chlorhydrin-Prozess eng.: chlorohydrin peroxide to propylene oxide
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (eng.: carbo nano tubes)
CTEG	Umsetzung von Kohle zu Ethylenglycol (eng.: coal to ethylene glycol)
d.h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	Diffusionsmessung (eng.: diffusion ordered spectroscopy)
EBHP	Ethylbenzolhydroperoxid (eng: ethylbenzene hydroperoxide)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (eng.: energy dispersive X-ray spectroscopy)
EG	Ethylenglycol
EO	Ethylenoxid
et al.	et alii
F-T	Fischer-Tropsch
FIC	Volumenstromregler (eng.: flow indicator and controller)
FID	Flammenionisationsdetektor
G	Glycole (Ethylen- & Propylenglycol)
GC	Gaschromatographie
Gly	Glycerin
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPPO	Wasserstoffperoxid-Prozess eng.: hydrogen peroxide to propylene oxide
Kat	Katalysator
Konz.	Konzentration

LBE	Loby-de-Bruin-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung
LLF	Likelihood-Funktion
Lsg.	Lösung
[M]	Metallkatalysator
max.	maximal
METEOR	Prozess zur Herstellung von Ethylenoxid/Ethylenglycol (eng.: most effective technology for ethylene oxide reactions)
MFC	Massendurchflussregler (eng.: mass flow controller)
min.	minimal
Mio.	Millionen
MS	Milchsäure
NMR	Kernspinresonanz (eng.: nuclear magnetic resonance)
OMEGA	Prozess zur Herstellung von Ethylenglycol (eng.: only mono-ethylene glycol advantage)
PG	Propylenglycol
PIC	Druckregler (eng.: pressure indicator and controller)
PO	Propylenoxid
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie (eng.: scanning electron microscopy)
RID	Brechungsindex-Detektor (eng.: refractive index detector)
RR	Rezyklierungsverhältnis (eng.: recycling ratio)
Sdp	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
TBHP	Butylhydroperoxid (eng.: <i>tert</i> -butyl hydroperoxide)
Temp.	Temperatur
TIC	Temperaturregler (eng.: temperature indicator and controller)
UVD	UV-Detektor
vgl.	vergleiche
wg.	wegen
Xyl	Xylitol
z.B.	zum Beispiel

## 9.3 Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

$\bar{i}$	-	gemittelte Größe
$a$	$\text{m}^{-1}$	Spezifische Oberfläche
$a_i$	$\text{mol L}^{-1}$	Aktivität der Komponente i
$A$	$\text{m}^2$	Oberfläche
$c_i$	$\text{mol L}^{-1}$	Stoffmengenkonzentration der Komponente i
$c_{p,i}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$d$	m	Durchmesser
$D_{ij}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Binärer Diffusionskoeffizient der Komponente i im Lösungsmittel j
$E_a$	$\text{J mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
$EL$	$\text{W m}^{-3}$	Energiedissipation
$f_i$	Pa	Fugazität der Komponente i
$f_i$	$\text{mol mol}^{-1}$	Restanteil der Komponente i
$Fr$	-	Froude-Zahl
$g$	$\text{m s}^{-2}$	Erdbeschleunigung
$G$	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Querschnittsbelastung
$Ga$	-	Galilei-Zahl
$h$	m	Höhe
$H_{ij}$	$\text{Pa mol mol}^{-1}$	HENRY-Koeffizient der Komponente i im Lösungsmittel j
$\Delta_F H$	$\text{J mol}^{-1}$	Bildungsenthalpie
$\Delta_R H$	$\text{J mol}^{-1}$	Reaktionsenthalpie
$\Delta H_{\text{solv}}$	$\text{J mol}^{-1}$	Lösungsenthalpie
$k$	$\text{L}^{n_i + m_j} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol}^{1 - n_i - m_j}$	Geschwindigkeitskonstante
$k_0$	$\text{L}^{n_i + m_j} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1} \text{mol}^{1 - n_i - m_j}$	Stoßfaktor
$k_i$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffdurchgangskoeffizient der Komponente i
$ka$	$\text{s}^{-1}$	Spezifischer Stoffdurchgangskoeffizient
$k_W$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient
$K$	-	Anzahl der Rührkessel

$K_i$	-	Hemmungsterm bezüglich der Komponente i
$L$	m	Länge
$m$	g	Masse
$m_i$	-	Reaktionsordnung der Komponente i
$\dot{m}_i$	kg s <sup>-1</sup>	Massenstrom der Komponente i
$M_i$	g mol <sup>-1</sup>	Molare Masse der Komponente i
$Mo$	-	Morton-Zahl
$n$	U/s	Drehzahl des Rührers
$n_i$	-	Reaktionsordnung der Komponente i
$n_i$	mol	Stoffmenge der Komponente i
$\dot{n}_i$	mol s <sup>-1</sup>	Stoffmengenstrom der Komponente i
$N$	-	Anzahl der Basenpartikel
$Ne$	-	Newton-Zahl
$Nu$	-	Nusselt-Zahl
$p$	Pa	Druck
$p^{\text{sat}}$	Pa	Sattdampfdruck
$\Delta p$	Pa	Druckverlust
$P$	W	Leistung
$Pr$	-	Prandtl-Zahl
$r$	m	Radius
$r_j$	mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Geschwindigkeit der Reaktion j
$R$	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	universelle Gaskonstante
$R$	mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Geschwindigkeit des Lösungsvorganges
$Re$	-	Reynolds-Zahl
$S_i$	mol mol <sup>-1</sup>	Selektivität der Komponente i
$Sc$	-	Schmidt-Zahl
$Sh$	-	Sherwood-Zahl
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$u$	m s <sup>-1</sup>	Geschwindigkeit
$U_i$	mol mol <sup>-1</sup>	Umsatzgrad der Komponente i
$v$	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> , cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	spezifisches Volumen

$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
$w_i$	$\text{kg L}^{-1}$	Massenkonzentration der Komponente i
$x_i$	$\text{mol mol}^{-1}$	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Flüssigphase
$y_i$	$\text{mol L}^{-1}$	Messwert der Komponente i
$y_i$	$\text{mol mol}^{-1}$	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase
$Y_{k,i}$	$\text{mol mol}^{-1}$	Ausbeute des Produktes k aus der Komponente i

## Griechische Buchstaben

$\alpha_i$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient des Mediums i
$\beta_i$	$\text{m s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient der Komponente i
$\delta$	m	Grenzschichtdicke
$\epsilon$	-	Anteil der jeweiligen Phase im Reaktor
$\varepsilon$	-	Porosität
$\zeta$	-	Anzahl der Kohlenstoffatome
$\zeta$	-	Koeffizient zur Berechnung der dynamischen Viskosität der Gasphase
$\eta$	-	Wirkungsgrad
$\lambda$	-	Rohrreibungszahl
$\lambda$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
$\mu$	$\text{Pa s}$	Dynamische Viskosität
$\nu$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Kinematische Viskosität
$\nu$	-	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
$\xi$	-	Adsorbierter Stoffmengenanteil der Komponente i
$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	Dichte
$\sigma$	-	Varianz

$\tau$	-	Tortuosität
$\tau_{\text{mod}}$	s kg m <sup>-3</sup>	modifizierte Zeit
$\phi$	-	Thiele-Modul
$\varphi$	-	Fugazitätskoeffizient
$\chi$	-	Koeffizient zur Berechnung des Druckverlustes
$\psi$	-	Koeffizient zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten
$\Theta$	-	reduzierte Temperatur
$\Upsilon$	-	reduzierter Druck
$\Psi$	-	reduzierte Dichte

## Indizes

0	Wert zu Beginn/am Reaktoreingang
*	Wert an der Phasengrenze
äq	äquivalent
Aliq	Aliquot
b	Kern der Phase (eng.: bulk)
b	Umsetzung (eng.: backward)
Base	Base
Bett	Katalysatorbett im Rohrreaktor
c	charakteristisch
D	Düse
D	Dissoziation
eff	effektiv
eq	Gleichgewicht (eng.: equilibrium)
Edukt	Edukt
Exp	experimentell
f	Bildung (eng.: forward)
FB	Rohrreaktor mit Katalysatorbett (eng.: fixed bed reaktor)
gem	gemessen
ges	gesamt
G	Gas



---

Gap	Eigenschaften des Spaltes zwischen zwei Medien
hyd	hydrostatisch
i	Spezies
in	eintretende Größe (eng.: in)
j	Spezies, Reaktion
k	Spezies
Kat	Katalysator
L	Flüssigkeit
Lsg	Lösung
mod	modifiziert
Mod	Modell
M, Monolith	Monolithreaktor
p	Partikel
ref	Referenzgröße
Reaktor	Reaktor
Rein	Wert des Vollmaterials
s	Oberfläche (eng.: surface)
S	Feststoff
Schein	scheinbarer Wert
Sl	Slurry
Slug	Eigenschaft einer Zelle aus Gas- und Flüssigkeitsanteil
Schlaufe	Strahlschlaufenreaktor
v	volumenbezogen
Verdr	verdrängte Größe
W	Wand



# A Anhang

## A.1 Auswertung

Für die Auswertung der Experimente werden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch mit Hilfe der Analytik bestimmt und in reaktionstechnische Größen überführt.

- Umrechnung der Massenkonzentrationen  $\beta_i$  in Stoffmengenkonzentrationen  $c_i$

$$c_i = \frac{\beta_i}{M_i} \quad (\text{A.1})$$

- Definition des Umsatzgrades  $U_i$

$$U_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}} \quad (\text{A.2})$$

- Definition der Ausbeute  $Y_k$

$$Y_{k,i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} \cdot \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|} = \frac{c_k - c_{k,0}}{c_{i,0}} \cdot \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|} \quad (\text{A.3})$$

- Definition des Restanteils  $f_{X_{yl}}$

$$f_{X_{yl}} = \frac{c_{X_{yl}}}{c_{X_{yl},0}} \quad (\text{A.4})$$

- Definition der Selektivität  $S_{k,i}$

$$S_{k,i} = \frac{Y_{k,i}}{X_i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0} - n_i} \cdot \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|} = \frac{c_k - c_{k,0}}{c_{i,0} - c_i} \cdot \frac{|\nu_i|}{|\nu_k|} \quad (\text{A.5})$$

## A.2 Gaschromatographie - Flüssigphase

### Funktionsweise und Betrieb

Die Proben werden mittels Autosampler in den Gaschromatographen eingespritzt. Dazu durchsticht eine Microliter-Spritze das Septum des Injektionsblockes und injiziert ein bestimmtes Probenvolumen (1  $\mu\text{L}$ ) in den Liner. Durch ein sogenanntes Split-Splitless-Inlet (Fremdgas:  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) wird nur ein bestimmter Anteil des eingespritzten Probenvolumens in die Trennsäule geleitet. Weiterhin ist der gesamte Injektionsblock auf eine konstante Temperatur von  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt, sodass die zu analysierenden Komponenten nicht erneut kondensieren. Von dort gelangen die Komponenten in die chromatographische Trennsäule, die einen Säulenvordruck von 2 bar besitzt. Ihre aktive Schicht (stationäre Phase) besteht aus hochpolarem (50 %-Cyanopropyl)-methyldpolysiloxan (Dicke  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ). Die Länge der Säule beträgt 60 m und ihr möglicher Einsatzbereich liegt bei Temperaturen zwischen  $40$  und  $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Von der Säule gelangen die getrennten organischen Komponenten zusammen mit dem Trägergasstrom (Helium) zum FID. Dieser misst die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Wasserstoffflamme im elektrischen Feld durch die organischen Verbindungen. Die Wasserstoffflamme wird durch die Verbrennung von Wasserstoff ( $40 \text{ mL min}^{-1}$ ) mit Luft ( $450 \text{ mL min}^{-1}$ ) erzeugt. Die bei der Gaschromatographie eingestellten Parameter sind in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Parameter der GC-Analytik.

Parameter	Wert
Probenmenge	1 $\mu\text{L}$
Splitvolumenstrom	$50 \text{ mL min}^{-1}$
Säulenvordruck	2 bar
Wasserstoff (FID)	$40 \text{ mL min}^{-1}$
Synthetische Luft	$450 \text{ mL min}^{-1}$
Injektionstemperatur	$250 \text{ }^{\circ}\text{C}$
FID-Temperatur	$250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Zur besseren Trennung der Komponenten in der chromatographischen Trennsäule wird ein Temperaturprogramm abgefahren. Dazu wird zunächst für 10 min eine Temperatur von  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  gehalten, bevor der Ofen mit einer Rate von  $8 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  auf eine Temperatur von  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt wird. Diese Temperatur wird für 40 min konstant gehalten.

### Auswertung

Die zur Auswertung verwendete Software zeigt die aufgenommenen Messdaten in Form eines Chromatogrammes an und führt automatisch eine Integration der erhaltenen Peaks durch. Für

die Kalibrierung der GC-Analytik werden externen Standards verwendet. Zur Bestimmung der Kalibriergeraden werden Lösungen dieser Standards hergestellt, die jeweils aus einer bestimmten Anzahl der in der Reaktionslösung vorhandenen Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationen bestehen (0,01 bis 10 Gew.-%). In Abbildung A.1 sind typische Chromatogramme der GC-Kalibrierung dargestellt.

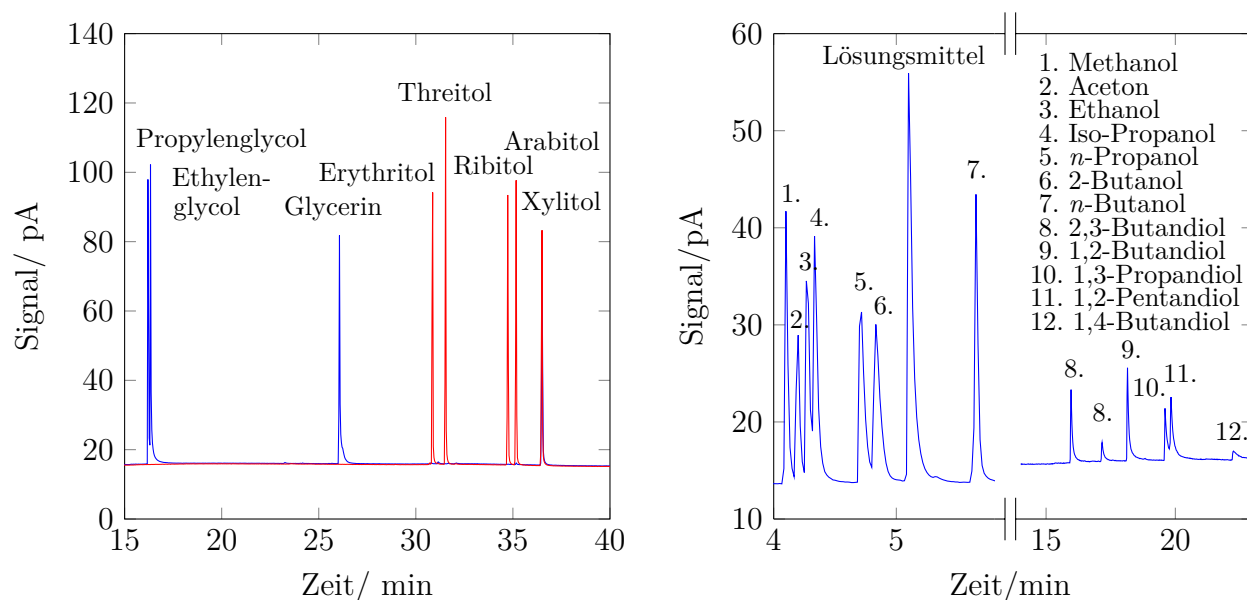


Abbildung A.1: GC-Chromatogramm bei der Analyse der Kalibrierlösungen.

Aus der Auftragung der Peakflächen der einzelnen Komponenten im Chromatogramm als Funktion der entsprechenden Konzentration in der Reaktionslösung werden die Kalibriergeraden (Ursprungsgeraden) erhalten, deren Steigung "Response-Faktor" genannt wird. Die Response-Faktoren der einzelnen Komponenten der GC-Analytik sind zusammen mit dem jeweiligen Bestimmtheitsmaß in Tabelle A.4 aufgelistet.

$$\text{Peakfläche} = \text{Response-Faktor} \cdot \text{Konzentration} \quad (\text{A.6})$$

## A.3 Gaschromatographie - Gasphase

### Funktionsweise und Betrieb

Der verwendete Gaschromatograph ist über zwei Regelventile (Kämmerventile (1) und (2)) und eine beheizte Transferleitung mit dem Deckel des Reaktors verbunden. Im Standby-Modus ist das Kämmerventil (1) geschlossen, sodass die Gasphase nicht aus dem Reaktor entweichen kann. Das Kämmerventil (2) ist geöffnet, sodass ein kontinuierlicher Helium-Strom (Spülgas) das komplette System d.h. die Schleuse und die Probenschleifen (1) und (2) an den Mehrwegeventilen

(1) und (2) in der Ventilbox spült. Vor der eigentlichen Probenentnahme wird das System wie folgt mit Gas aus dem Reaktor gespült:

- Schließen von Kämmerventil (2), Unterbrechung der Spülgaszufuhr und Öffnen von Kämmerventil (1)  
⇒ Gas strömt aus dem Reaktor in die Schleuse (Volumen: 5 mL)
- Schließen von Kämmerventil (1) und Öffnen von Kämmerventil (2)  
⇒ Gas wird aus der Schleuse in die Probenschleifen gedrückt und auf Umgebungsdruck entspannt

Nach dem Spülvorgang wird dieses Prozedere ein weiteres Mal zur Entnahme der zu analysierenden Probenmenge durchgeführt. Um ein Kondensieren der gasförmigen Komponenten zu vermeiden, sind die Transferline, die Kämmerventile mit der Schleuse sowie die Ventilbox mit den beiden Mehrwegeventilen und Probenschleifen konstant auf 200 °C temperiert.

Nachdem die Probenschleifen auf Umgebungsdruck entspannt sind, werden die Mehrwegeventile (1) und (2) geschaltet. Ein Heliumstrom ( $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ ) drückt den Inhalt der Probenschleife (1) über das Split-Splitless-Inlet (Split 1:1) auf die Trennsäule (1). Die Kapillarsäule besitzt eine aktive Schicht aus Polyethylenglycol (Dicke  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ), wodurch unpolare Komponenten nahezu ohne Rückhalt durchströmen, während eine chromatographische Auftrennung der polaren Komponenten erfolgt. Sie besitzt weiterhin eine Länge von 30 m, hat einen Innendurchmesser von  $320 \text{ }\mu\text{m}$  und kann bei Temperaturen zwischen -20 und 260 °C eingesetzt werden.

Der Dean Switch ist so geschaltet, dass die unpolaren Komponenten auf die Trennsäule (2) gelangen und dort aufgetrennt werden. Diese Säule besitzt eine Länge von 30 m und hat einen Innendurchmesser von  $320 \text{ }\mu\text{m}$ . Sie kann in einem Temperaturbereich zwischen -60 und 360 °C verwendet werden. Die aufgetrennten Komponenten gelangen zum FID (1) und werden analysiert. Nach der Elution aller unpolaren Komponenten von Trennsäule (1) schaltet der Dean Switch. Die aufgetrennten polaren Komponenten eluieren von der Säule und gelangen zur Analyse über eine Restriktion zum FID (2).

Die Gasprobe aus der Probenschleife (2) wird durch einen weiteren Heliumstrom (Vordruck 4,5 bar) auf die Trennsäule (3) geleitet. Diese besitzt eine Länge von 2 m und einen Durchmesser von 1 mm; sie kann bei Temperaturen bis 300 °C betrieben werden. Auf dieser werden die vorhandenen Permanentgase (Kohlenstoffmonoxid und -dioxid) aufgetrennt, während die restlichen Komponenten am Säulenanfang zurückgehalten werden. Daher ist eine Regeneration der Säule durch Rückspülung zum Ende jeden Laufes notwendig. Die Permanentgase gelangen anschließend zu einem Methanizer (Nickel-Katalysator), der bei 350 °C betrieben wird. An diesem werden sie

unter Wasserstoffzufuhr zu Methan umgesetzt und zur Analyse zum FID (2) geleitet. Die bei der Gaschromatographie eingestellten Parameter sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tabelle A.2: Parameter der Online-GC-Analytik.

Parameter		Wert
Schleusenvolumen		5 mL
Split		1:1
Inlettemperatur		250 °C
Temperatur	Transferline	200 °C
	Kämmerventile	200 °C
	Ventilbox	200 °C
Vordruck	Shincarbon	4,5 bar
Volumenstrom	HP-INNOWax	3,9 mL min <sup>-1</sup>
	GasPro	6,36 mL min <sup>-1</sup>
Front-FID	Temperatur	300 °C
	Wasserstoff	20 mL min <sup>-1</sup>
Back-FID	Synthetische Luft	400 mL min <sup>-1</sup>
	Temperatur	300 °C
	Wasserstoff	35 mL min <sup>-1</sup>
Methanizer	Synthetische Luft	400 mL min <sup>-1</sup>
	Temperatur	350 °C
	Druck (H <sub>2</sub> )	1,7 bar

Zur eindeutigen Trennung der Komponenten auf den Säulen wird ein Temperaturprogramm abgefahren. Dazu wird zunächst eine Temperatur von 40 °C für 12 min gehalten, bevor der Ofen mit einer Rate von 10 °C min<sup>-1</sup> auf eine Temperatur von 250 °C geheizt wird. Diese Temperatur wird für 10 min konstant gehalten.

## Auswertung

Mittels der verwendeten Software werden die aufgenommenen Messdaten in Form von Chromatogrammen dargestellt und die Fläche der einzelnen Peaks bestimmt. Für die quantitative Auswertung stehen unterschiedliche Prüfgase zur Verfügung. Diese können über einen Druckminderer an das Kämmerventil (1) angeschlossen werden. Anschließend erfolgt die Einstellung eines konstanten, an die Betriebsbedingungen angepassten, Druckes. Das anliegende Gas kann dann, analog zu der Probenentnahme aus dem Reaktionssystem, analysiert werden. In Abbildung A.2 ist ein typisches Chromatogramm der GC-Kalibrierung dargestellt.

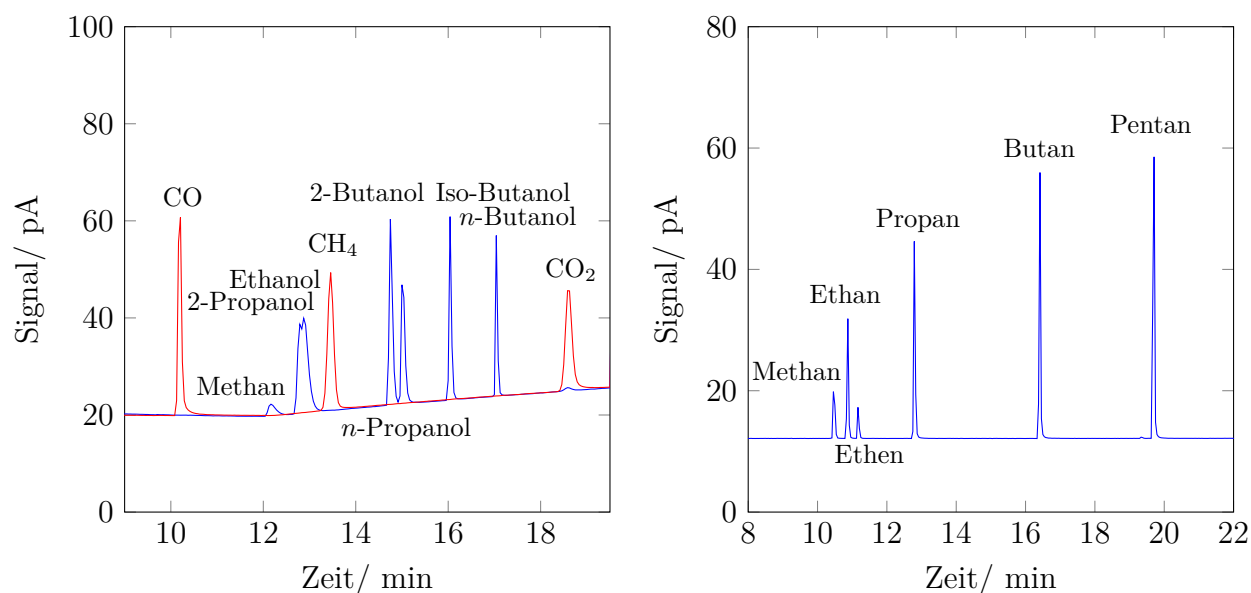


Abbildung A.2: GC-Chromatogramm des (a) FID (1) und (b) FID (2) bei der Analyse der Kalibriergase.

Für die Umrechnung der erhaltenen Peakflächen in die entsprechenden Konzentrationen muss der Response-Faktor bestimmt werden (Gleichung A.6). Dieser entspricht der Steigung einer Ursprungsgeraden durch die einzelnen Messpunkte bei Auftragung der Peakflächen in Abhängigkeit von dem jeweiligen Stoffmengenanteil. Die Response-Faktoren der einzelnen Komponenten der GC-Analytik sind zusammen mit dem jeweiligen Bestimmtheitsmaß in Tabelle A.5 und Tabelle A.6 aufgelistet.

## A.4 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

### Funktionsweise und Betrieb

Mit Hilfe eines Autosamplers (Knauer, Typ: 3800) werden die Proben in die HPLC eingebracht. Dabei wird die Probe über eine Mikroliterspritze in die Probenschleife (5  $\mu$ L) eines 6-Wege-Ventils eingezogen. Durch Schalten des Ventils erfolgt die Injektion des Analyten in die mobile Phase. Die mobile Phase wird mit Hilfe einer Doppelkolbenpumpe (Knauer, Typ: 1000) gefördert. Die Verwendung eines sauren Milieus ist notwendig, um die Elution der in den Proben enthaltenen organische Säuren von der stationären Phase zu gewährleisten. Die Analysen werden isokratisch bei einer konstanten Säulentemperatur (70 °C) durchgeführt, wodurch sich ein konstanter Säulenvordruck (ca. 23 bar) einstellt.

Die stationäre Phase der verwendeten Trennsäule besteht aus einem ionischen Harz (Schichtdicke 8  $\mu$ m), das auf ein Trägermaterial (sulfuriertes Divenyl-Benzol-Styrol Copolymer) aufgebracht ist. Die verwendete Säule ist 30 cm lang und besitzt einen Durchmesser von 7,8 mm. Ihre



maximale Betriebstemperatur beträgt 85 °C und ihr maximaler Betriebsdruck 1000 psi.

Der verwendete Brechungsindexdetektor beinhaltet eine Flusszelle, die jeweils ein Kompartiment für das reine Elutionsmittel als Referenzsubstanz und eines für das aus der Säule austretende Gemisch aus aufgetrennter Probe und Elutionsmittel besitzt. Ein Lichtstrahl, der durch beide Kammern geleitet wird, wird durch die verschiedenen Brechungsindices der beiden Flüssigkeiten unterschiedlich stark abgelenkt. Der Grad der Deflexion kann mittels Photozelle bestimmt werden, wodurch Rückschlüsse auf die Konzentration der einzelnen Substanzen in der Probe möglich sind. Die Temperatur des RID wird konstant auf 30 °C eingestellt. Durch die Vielzahl an Komponenten in den Proben, ist es sinnvoll, bestimmte Komponenten durch den UV-Detektor zu bestimmen, um die Genauigkeit zu erhöhen. Bei der eingestellten Wellenlänge ist die Detektion von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren möglich. Dazu wird Licht mit einem Hohlspiegel gebündelt und zu einem Gittermonochromator geleitet, um die gewünschte Wellenlänge auszublenden. Der Lichtstrahl wird nun durch einen semitransparenten Spiegel geteilt, wobei der eine Teilstrahl das Referenzsignal liefert. Der andere Strahl wird durch die Messzelle geleitet und die optische Absorption mit einer Photodiode gemessen. Dadurch kann auf die Konzentration der Komponenten in der Probelösung geschlossen werden. Die Parameter der HPLC-Analytik sind zusammenfassend in Tabelle A.3 dargestellt.

Tabelle A.3: Parameter der HPLC-Analytik.

Parameter	Wert
Eluent	5 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Flussrate	0,6 mL min <sup>-1</sup>
Säulentemperatur	70 °C
Injektionsvolumen	5 µL
max. Säulendruck	ca. 69 bar
max. Säulentemperatur	85 °C
RID-Temperatur	30 °C
Wellenlänge	210 nm

## Auswertung

Die Analysesoftware stellt die aufgenommenen Messdaten in Form eines Chromatogrammes dar und bestimmt automatisch die Fläche der einzelnen Peaks. Für die quantitative Auswertung wird eine Kalibrierung, analog zu dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Verfahren, durchgeführt. Eine Vorbehandlung der Proben findet jedoch nicht statt. In Abbildung A.3 ist ein typisches Chromatogramm der HPLC-Kalibrierung dargestellt. Die Bestimmung des Response-Faktors erfolgt ebenfalls analog zu Abschnitt 3.4.2. Die Response-Faktoren der einzelnen Komponenten der HPLC-Analytik und die jeweiligen Bestimmtheitsmaß sind in Tabelle A.4 aufgelistet.

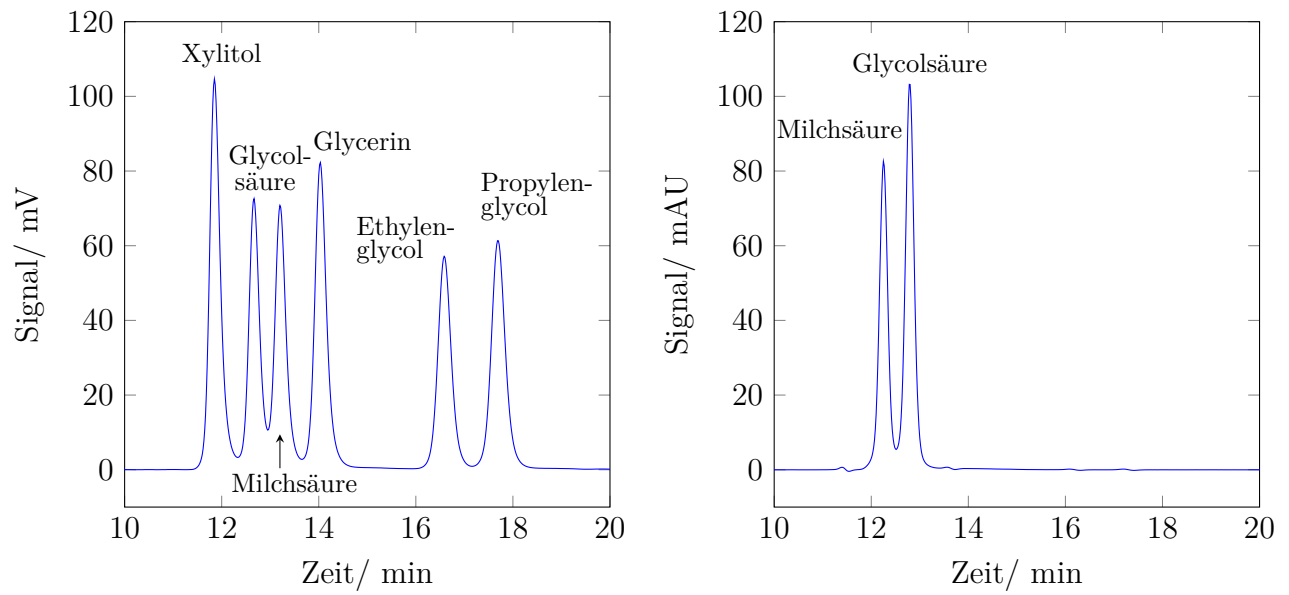


Abbildung A.3: HPLC-Chromatogramm bei der Analyse der Kalibrierlösungen (links: Chromatogramm des RI-Detektors, rechts: Chromatogramm des UV-Detektors).

## A.5 Response-Faktoren und Bestimmtheitsmaße

Tabelle A.4: Response-Faktoren und Bestimmtheitsmaße der Kalibrierungen der Flüssigphasenanalytik.

Gerät	Detektor	Komponente	Faktor/ $\text{L g}^{-1}$	Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ )
HPLC	RID	Xylitol	342308,85	0,9995
		Ethylenglycol	227080,23	0,9999
		Propylenglycol	255046,99	1,0000
		Glycerin	287654,55	0,9998
	UV	Milchsäure	257793,57	0,9994
		Glycolsäure	196711,98	0,9994
		Ameisensäure	350015,67	1,0000
		Essigsäure	201596,21	0,9994
Offline-GC	FID	Xylitol	203817,86	0,9994
		Arabitol	206676,06	0,9995
		Ribitol	207123,48	0,9995
		Erythritol	211168,54	0,9997
		Threitol	205624,51	0,9999
		Methanol	185237,76	0,9998
		Ethanol	192709,77	0,9995
		<i>n</i> -Propanol	231747,57	1,0000
		Iso-Propanol	216675,16	0,9998
		Aceton	128403,69	0,9992
		<i>n</i> -Butanol	238845,04	0,9999
		2-Butanol	236515,41	0,9996
		1,3-Propandiol	168545,13	0,9818
		1,2-Butandiol	140534,03	0,9955
		1,4-Butandiol	219974,32	0,9213
		2,3-Butandiol	53510,32	0,9998
		1,2-Pentandiol	219405,77	0,9996

Tabelle A.5: Response-Faktoren der Einpunkt-Kalibrierungen der Gasphasenanalytik - Polare Komponenten.

Detektor	Komponente	Faktor/ $\text{ppm}^{-1}$
FID (1)	Methanol	7972274,37
	Ethanol	21350351,24
	<i>n</i> -Propanol	42125177,94
	Iso-Propanol	30655722,89
	<i>n</i> -Butanol	23560130,06
	2-Butanol	33804672,30
	Iso-Butanol	32230838,07

Tabelle A.6: Response-Faktoren der Einpunkt-Kalibrierungen der Gasphasenanalytik - Unpolare Komponenten.

(a) Druck: 10 bar bis 40 bar

Detektor	Komponente	Faktor/ ppm <sup>-1</sup>		
		10 bar	20 bar	40 bar
FID (1)	Kohlenstoffmonoxid	26336220	30979880	31928130
	Kohlenstoffdioxid	23618913	27933850	33877050
	Methan	28214000	33585820	36626410
FID (2)	Methan	3204737	4356299	5179584
	Ethan	6237978	8683322	10037228
	Propan	9258723	12719871	14995842
	Butan	12345665	17062011	20232717
	Pentan	15574300	21484672	25873752

(b) Druck: 60 bar bis 100 bar

Detektor	Komponente	Faktor/ ppm <sup>-1</sup>		
		60 bar	80 bar	100 bar
FID (1)	Kohlenstoffmonoxid	36595410	37352130	37771650
	Kohlenstoffdioxid	32999420	33903420	33974730
	Methan	39276390	40349190	40424720
FID (2)	Methan	536550	5369186	5333866
	Ethan	10521016	10487530	10555299
	Propan	15379563	15253330	15361233
	Butan	20701787	20555245	20701194
	Pentan	26437600	26244093	26427756

## A.6 Partikelgrößenverteilung

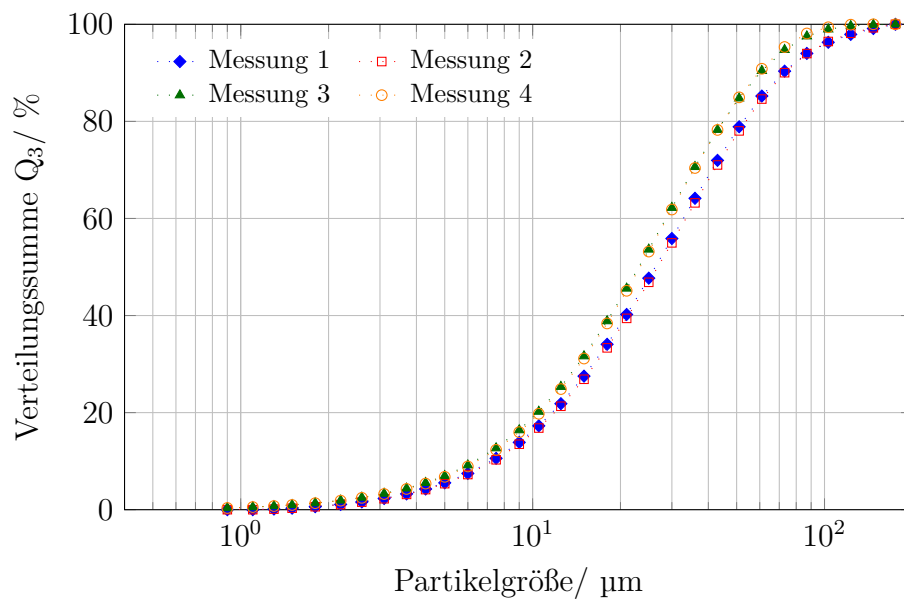


Abbildung A.4: Partikelgrößenverteilung des Aktivkohle-Katalysators.

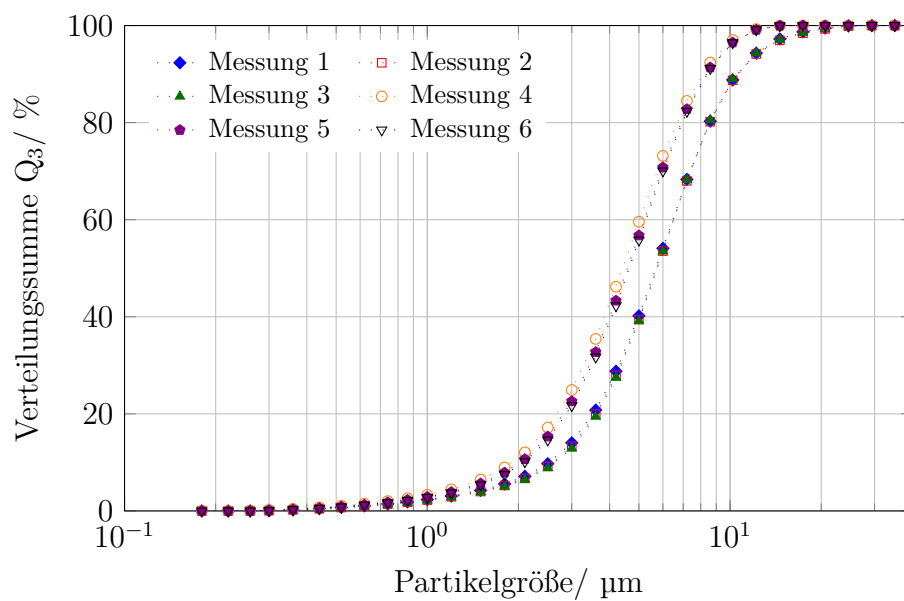


Abbildung A.5: Partikelgrößenverteilung des Calciumhydroxides.

A.7 Gesamtbilanzen der Hydrierversuche

Tabelle A.7: Bilanzierung der Glycerin-Hydrierversuche bei Vollumsatz des Glycerins ( $U_{\text{Gly}} > 99,5 \%$ ).

Reaktionsbedingungen						Ausbeute / mol%		
Konz. / mol L <sup>-1</sup>	Base / g <sub>Base</sub> / g <sub>Xyl,äq</sub>	Katalysator / g <sub>Kat</sub> / g <sub>Xyl,äq</sub>	Druck / bar	Temp. / °C	Hauptkomponenten	Flüssigphase	Nebenkomponenten	Gasphase
						Σ		
0,6	0,2	0,033	80	170	99,6	4,7	0,0	104,6
1,2	0,2	0,033	80	170	100,4	7,8	0,0	108,2
1,2	0,6	0,033	80	170	97,6	7,2	0,0	104,8
1,2	0,2	0,040	80	170	96,6	3,4	0,0	100,1
1,2	0,2	0,050	80	170	95,1	3,4	0,1	98,6
1,2	0,2	0,033	40	170	92,3	7,6	0,0	99,9
1,2	0,2	0,033	60	170	96,8	4,7	0,0	101,6
1,2	0,2	0,033	100	170	100,1	4,3	0,0	104,4
1,2	0,2	0,033	80	180	98,2	4,6	0,1	102,9
1,2	0,2	0,033	80	190	95,6	6,8	0,1	102,5
1,2	0,2	0,033	80	200	83,9	7,7	0,1	91,7
2,4	0,2	0,033	80	170	95,4	7,9	0,1	103,4

Tabelle A.8: Bilanzierung der Glycerin-Hydrierversuche am Versuchsende.

Konz./ mol L <sup>-1</sup>	Reaktionsbedingungen				Ausbeute/ mol%			
	Base/ g <sub>Base</sub> /g <sub>Xyl,äq</sub>	Katalysator/ g <sub>Kat</sub> /g <sub>Xyl,äq</sub>	Druck/ bar	Temp./ °C	Hauptkomponenten	Flüssigphase Nebenkomponenten	Gasphase	Feststoffe Carbonate
0,6	0,2	0,033	80	170	99,6	4,7	0,0	0,3
1,2	0,2	0,033	80	170	98,4	8,3	0,0	1,7
1,2	0,6	0,033	80	170	97,2	7,1	0,0	2,9
1,2	0,2	0,040	80	170	94,2	8,5	0,0	2,1
1,2	0,2	0,050	80	170	92,2	6,1	0,1	3,4
1,2	0,2	0,033	40	170	83,4	12,6	0,0	27,1
1,2	0,2	0,033	60	170	95,0	7,0	0,0	6,4
1,2	0,2	0,033	100	170	99,8	4,1	0,0	5,3
1,2	0,2	0,033	80	180	95,0	8,3	0,1	9,7
1,2	0,2	0,033	80	190	86,1	12,2	0,2	10,2
1,2	0,2	0,033	80	200	87,6	16,5	0,3	11,5
2,4	0,2	0,033	80	170	93,2	9,3	0,1	2,5

Tabelle A.9: Bilanzierung der Xylitol-Hydrierversuche bei Vollumsatz des Xylitols ( $U_{\text{Xyl}} > 99,5\%$ ).

Reaktionsbedingungen						Ausbeute/ mol%		Gasphase	
Konz./ mol L <sup>-1</sup>	Base/ $g_{\text{Base}}/g_{\text{Xyl}}$	Katalysator/ $g_{\text{Kat}}/g_{\text{Xyl}}$	Druck/ bar	Temp./ °C	Hauptkomponenten	Flüssigphase	Nebenkomponenten		Σ
5	0,2	0,033	80	170	95,7	6,2	0,1	102,0	
5	0,2	0,050	80	170	95,8	8,2	0,1	104,2	
10	0,2	0,033	80	170	94,8	6,1	0,2	101,1	
10	0,4	0,033	80	170	95,1	7,1	0,2	102,2	
10	0,6	0,033	80	170	94,1	6,2	0,3	100,5	
10	0,2	0,017	80	170	92,9	7,0	0,4	100,3	
10	0,2	0,025	80	170	95,1	5,9	0,2	101,2	
10	0,2	0,040	80	170	94,0	6,9	0,3	101,1	
10	0,2	0,050	80	170	93,8	7,1	0,3	101,2	
10	0,2	0,067	80	170	94,8	6,6	0,2	101,6	
10	0,4	0,033	20	170	83,2	11,7	0,4	99,3	
10	0,2	0,033	40	170	93,6	7,8	0,3	101,6	
10	0,2	0,033	60	170	93,4	7,3	0,1	100,8	
10	0,2	0,033	100	170	95,5	6,5	0,2	102,3	
10	0,2	0,033	80	180	93,4	7,3	0,3	101,1	
10	0,2	0,033	80	190	92,8	8,7	0,4	101,9	
10	0,2	0,033	80	200	87,4	11,1	0,6	99,1	
10	0,2	0,033	60	190	87,9	9,9	0,6	98,4	
10	0,2	0,033	100	190	92,2	8,0	0,4	100,5	
20	0,2	0,033	80	170	92,7	7,2	0,5	100,3	
20	0,2	0,050	80	170	91,3	8,2	0,6	100,0	
25	0,2	0,033	80	170	92,7	8,1	0,8	101,5	
30	0,2	0,033	80	170	87,0	8,4	0,8	96,3	
30	0,2	0,050	80	170	87,3	7,1	1,2	95,6	
30	0,2	0,033	100	170	90,2	8,8	1,1	100,1	



Tabelle A.10: Bilanzierung der Xylitol-Hydrierversuche am Versuchsende.

Reaktionsbedingungen					Ausbeute/ mol%				
Konz./ mol L <sup>-1</sup>	Base/ g <sub>Base</sub> /g <sub>Xyl</sub>	Katalysator/ g <sub>Kat</sub> /g <sub>Xyl</sub>	Druck/ bar	Temp./ °C	Hauptkomponenten	Flüssigphase Nebenkomponenten	Gasphase	Feststoffe Carbonate	Σ
5	0,2	0,033	80	170	95,0	7,2	0,1	1,9	104,2
5	0,2	0,050	80	170	95,6	8,7	0,2	1,0	105,5
10	0,1	0,033	80	170	94,4	4,1	0,2	1,1	99,7
10	0,2	0,033	80	170	92,7	7,1	0,1	1,9	101,8
10	0,4	0,033	80	170	89,9	7,7	0,2	1,6	99,1
10	0,6	0,033	80	170	93,0	7,5	0,3	1,8	102,6
10	0,2	0,017	80	170	92,8	7,4	0,4	1,0	101,6
10	0,2	0,025	80	170	93,1	6,4	0,4	1,7	101,7
10	0,2	0,040	80	170	90,1	8,7	0,4	2,2	101,5
10	0,2	0,050	80	170	90,2	8,6	0,6	2,7	102,1
10	0,2	0,067	80	170	91,8	8,2	0,5	1,6	102,1
10	0,4	0,033	20	170	83,2	11,7	0,4	4,0	99,3
10	0,2	0,033	40	170	92,7	7,8	0,3	2,6	103,5
10	0,2	0,033	60	170	93,0	7,5	0,3	1,8	102,6
10	0,2	0,033	100	170	93,7	7,6	0,2	1,7	103,2
10	0,2	0,033	80	180	89,2	8,8	0,4	1,8	100,1
10	0,2	0,033	80	190	89,0	10,2	0,8	3,3	103,3
10	0,2	0,033	80	200	86,4	11,8	0,9	4,1	103,2
10	0,2	0,033	40	190	87,2	13,7	1,0	2,7	104,6
10	0,2	0,033	60	190	87,4	9,3	0,8	2,1	99,5
10	0,2	0,033	100	190	87,7	9,8	0,6	2,3	100,5
20	0,2	0,033	80	170	88,5	9,2	0,7	2,3	100,6
20	0,2	0,050	80	170	87,9	10,2	1,0	1,8	100,9
25	0,2	0,033	80	170	87,3	10,5	0,8	1,6	100,3
30	0,2	0,033	80	170	84,5	10,1	0,7	1,6	96,9
30	0,2	0,050	80	170	85,4	7,2	1,7	1,0	95,4
30	0,2	0,033	60	170	81,9	7,1	1,1	2,0	92,1
30	0,2	0,033	100	170	86,1	9,9	0,9	1,7	96,8

## A.8 Verläufe des offline gemessenen pH-Wertes

### Zeitliche Verläufe des pH-Wertes bei der Glycerin-Hydrogenolyse

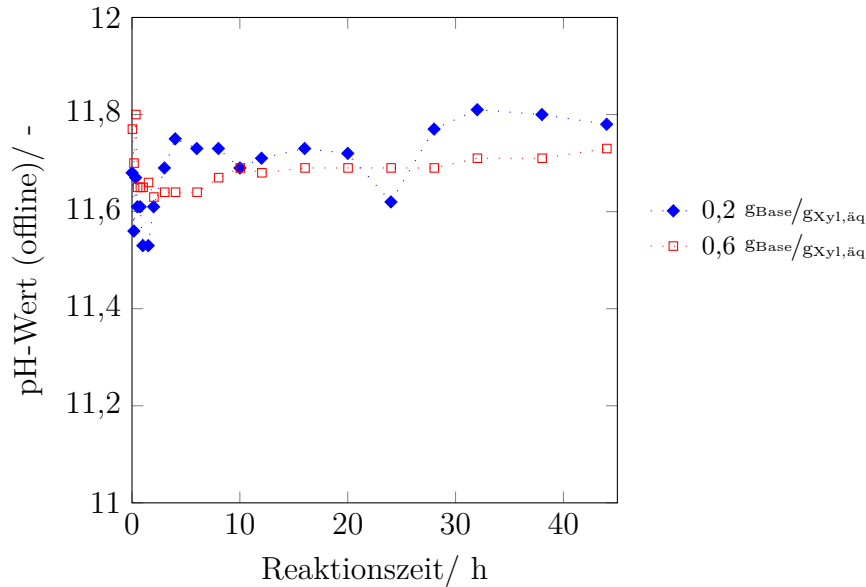


Abbildung A.6: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Glycerin-Hydrogenolyse bei Variation der absoluten Basenmenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $1,2\text{ Gew.}\%$  Glycerin,  $0,033\text{ gKat/gXyl,äq}$ ).

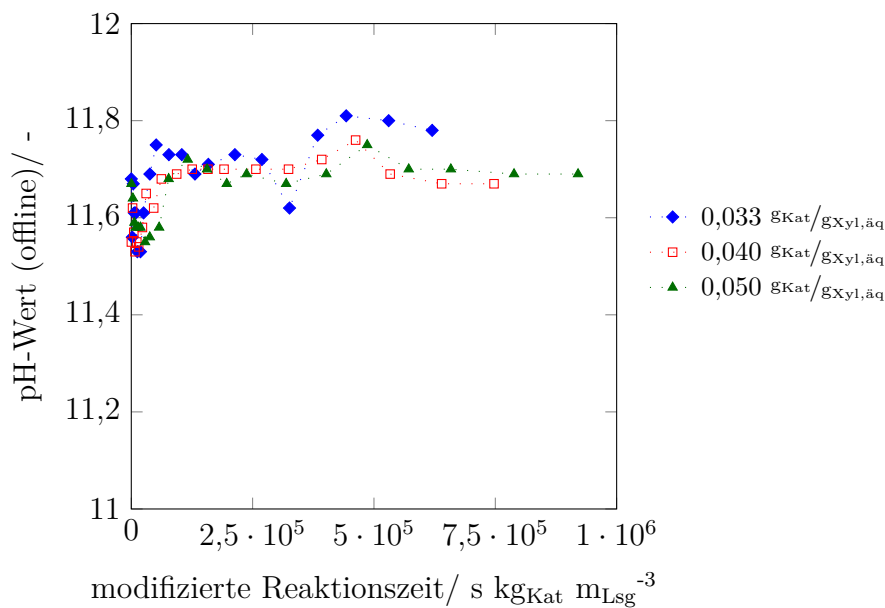


Abbildung A.7: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Glycerin-Hydrogenolyse bei Variation der Katalysatormenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $1,2\text{ Gew.}\%$  Glycerin,  $0,2\text{ gBase/gXyl,äq}$ ).

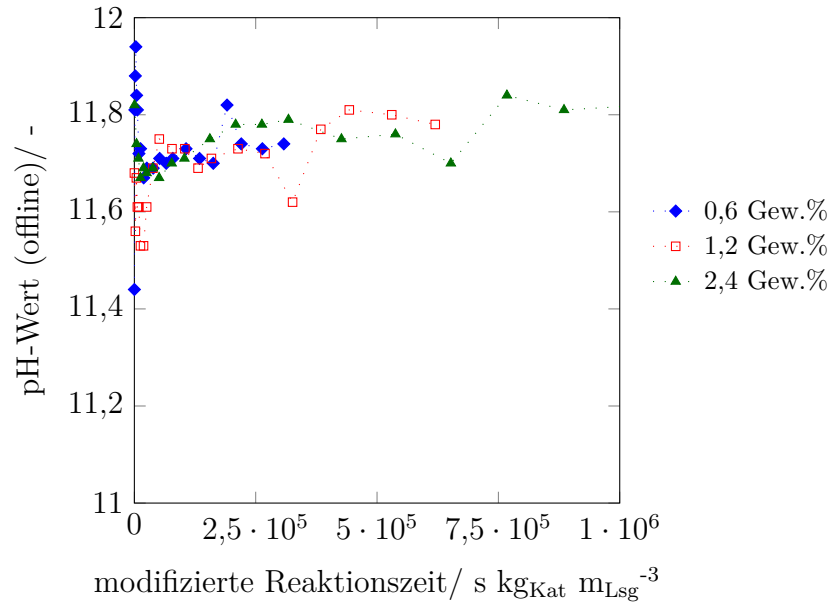


Abbildung A.8: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Glycerin-Hydrogenolyse bei Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ).

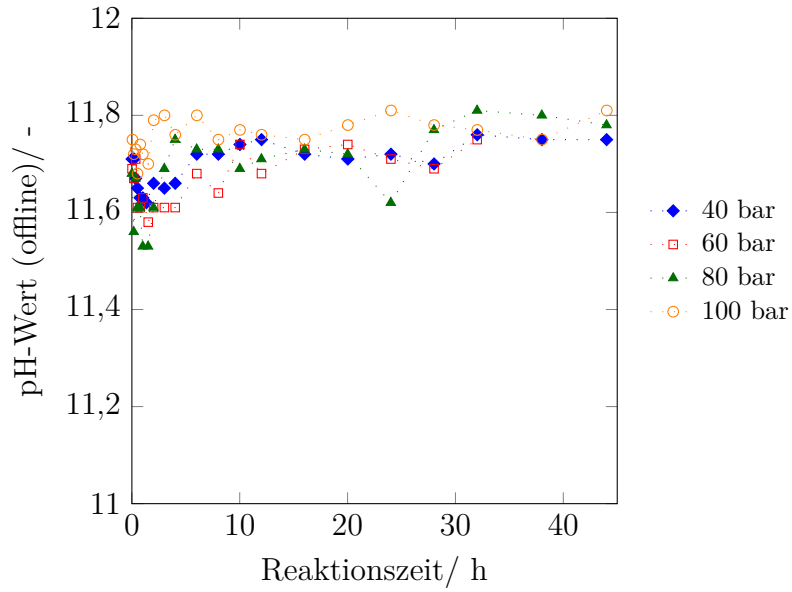


Abbildung A.9: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Glycerin-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ ,  $1,2\text{ Gew.}\%$  Glycerin,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ).

## Zeitliche Verläufe des pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse

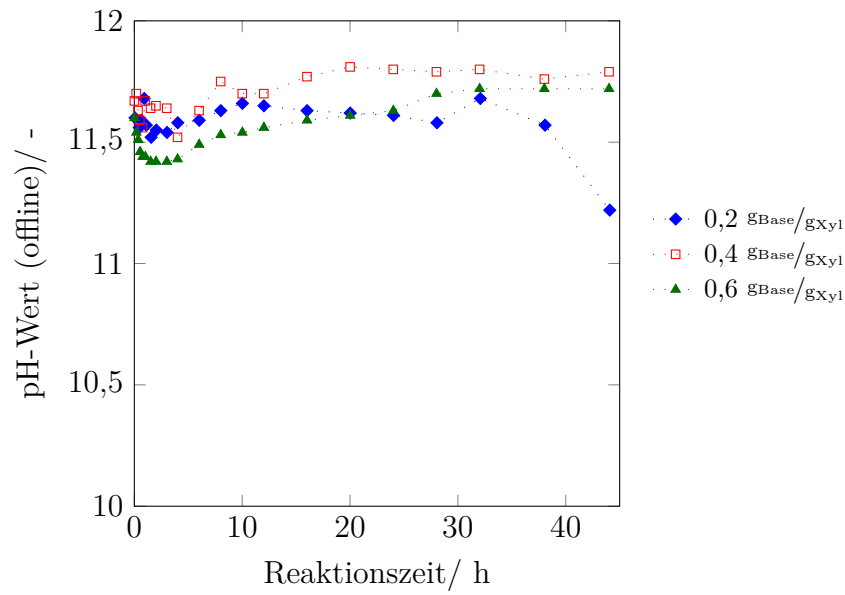


Abbildung A.10: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der absoluten Basenmenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ).

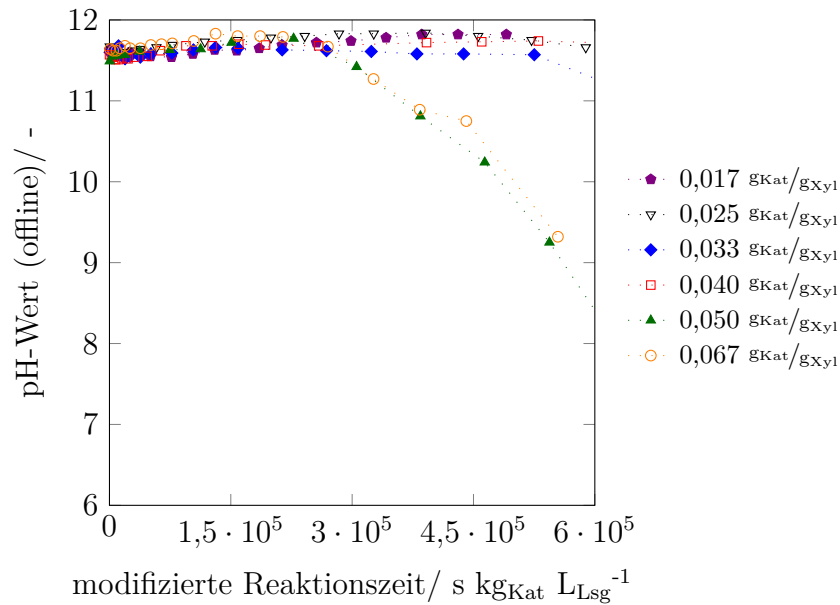


Abbildung A.11: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der Katalysatormenge ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).

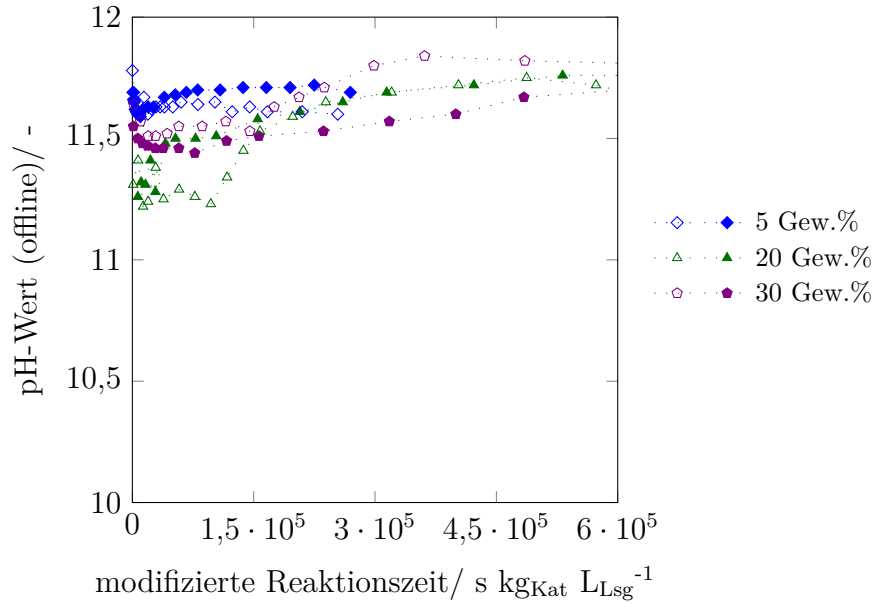


Abbildung A.12: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Variation der Eingangskonzentration und niedrigem ( $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ , gefüllte Symbole) bzw. hohem ( $0,050 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ , ungefüllte Symbole) Katalysatoranteil ( $T=170 \text{ °C}$ ,  $p=80 \text{ bar}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

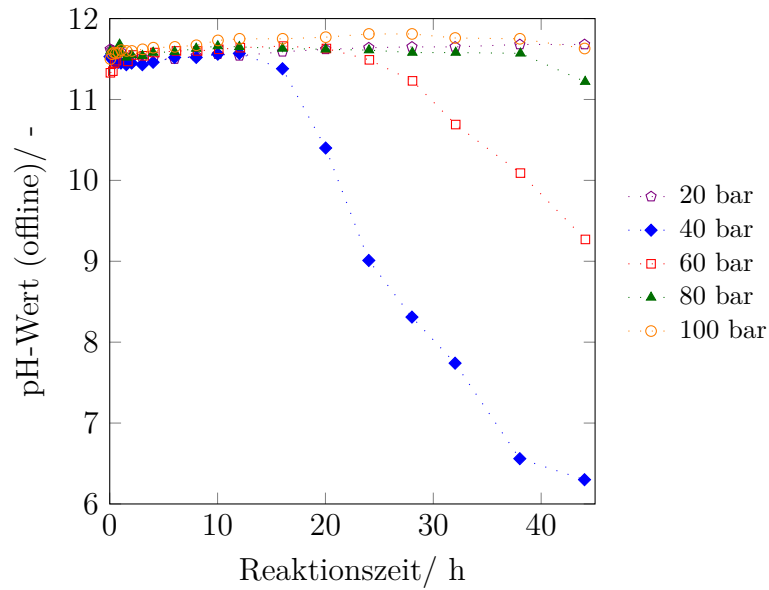


Abbildung A.13: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=170 \text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2 \text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

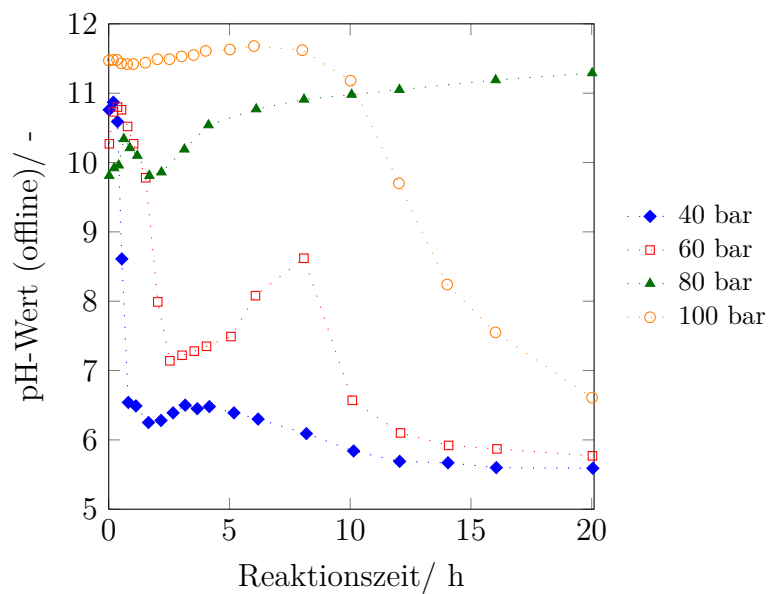


Abbildung A.14: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=190\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).

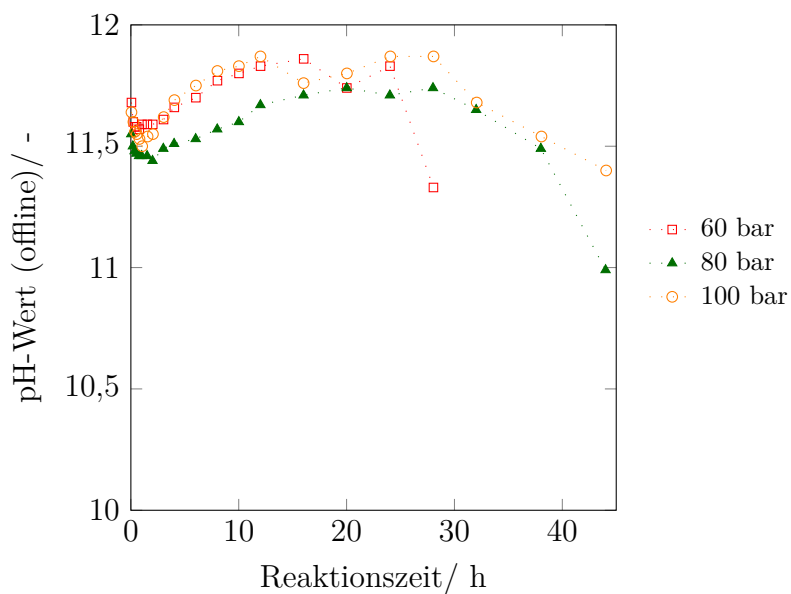


Abbildung A.15: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 30 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).

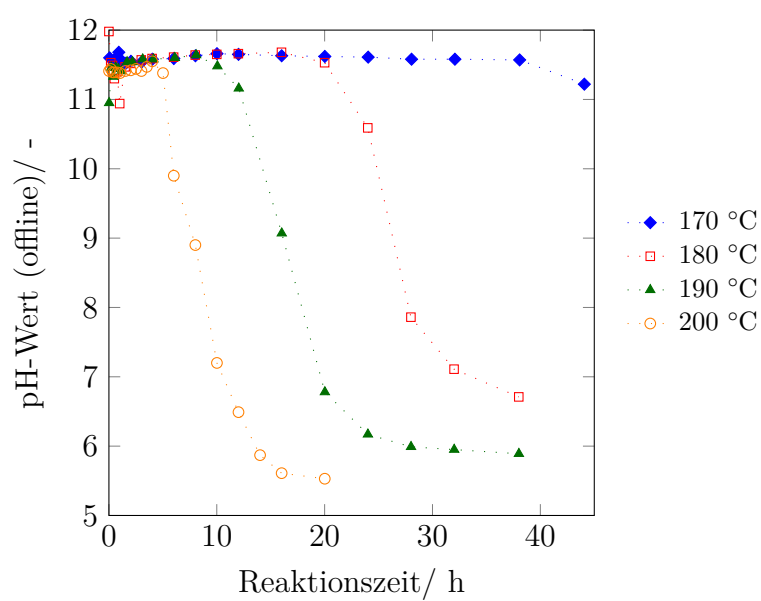


Abbildung A.16: Zeitlicher Verlauf des offline gemessenen pH-Wertes bei der Xylitol-Hydrogenolyse bei Temperaturvariation ( $p=80$  bar, 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \frac{\text{g}_{\text{Kat}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ,  $0,2 \frac{\text{g}_{\text{Base}}}{\text{g}_{\text{Xyl}}}$ ).

## A.9 NMR-Spektroskopie und DOSY

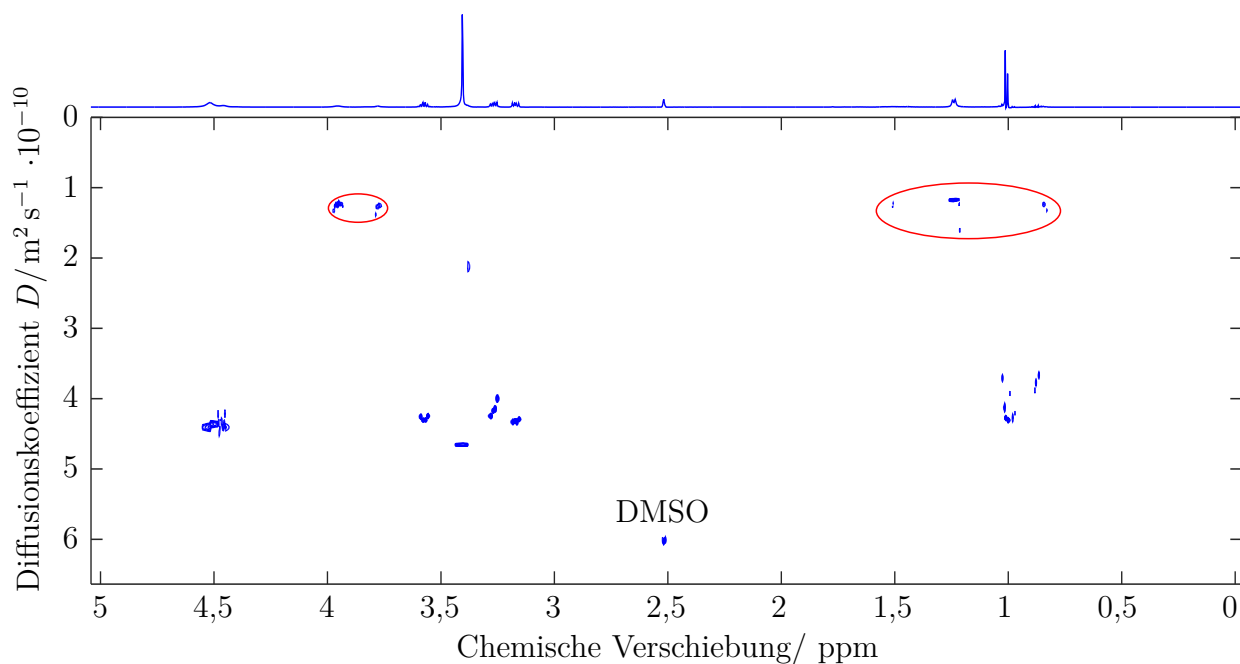


Abbildung A.17: 1D- $^1\text{H}$ -NMR und DOSY einer Probe aus einem Hydrierversuch ( $T=170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ , 30 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).

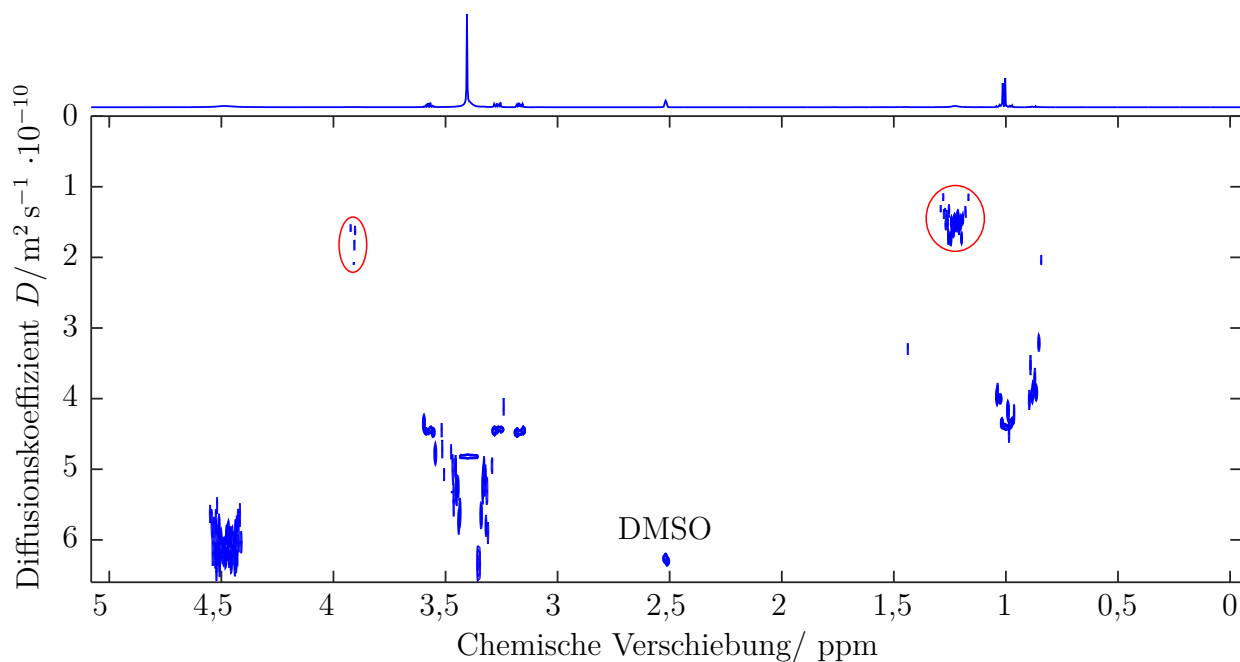


Abbildung A.18: 1D- $^1\text{H}$ -NMR und DOSY einer Probe aus einem Hydrierversuch ( $T=170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=20\text{ bar}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ gKat/gXyl}$ ,  $0,2\text{ gBase/gXyl}$ ).



## A.10 Stofftransporteinflüsse

### Stofftransporteinfluss der Glycerin-Hydrogenolyse

Tabelle A.11: Abschätzung der Wirkungsgrade für die Stofftransporteinflüsse auf die Umsetzung von Glycerin.

Konz./ mol L <sup>-1</sup>	Base/ g <sub>Base</sub> /g <sub>Xyl,äq</sub>	Katalysator/ g <sub>Kat</sub> /g <sub>Xyl,äq</sub>	Druck/ bar	Temp./ °C	$\eta_{GL}$	$\eta_{LS}$	$\eta_{Kat}$	$\eta_{ges}$
0,6	0,2	0,033	80	170	0,9998	1,0000	1,0000	0,9998
1,2	0,2	0,033	80	170	0,9996	1,0000	1,0000	0,9996
1,2	0,6	0,033	80	170	0,9996	1,0000	1,0000	0,9996
1,2	0,2	0,040	80	170	0,9995	1,0000	1,0000	0,9995
1,2	0,2	0,050	80	170	0,9995	1,0000	1,0000	0,9995
1,2	0,2	0,033	40	170	0,9985	1,0000	1,0000	0,9985
1,2	0,2	0,033	60	170	0,9993	1,0000	1,0000	0,9993
1,2	0,2	0,033	100	170	0,9997	1,0000	1,0000	0,9997
1,2	0,2	0,033	80	180	0,9995	1,0000	1,0000	0,9995
1,2	0,2	0,033	80	190	0,9993	1,0000	1,0000	0,9993
1,2	0,2	0,033	80	200	0,9995	1,0000	1,0000	0,9995
2,4	0,2	0,033	80	170	0,9987	1,0000	1,0000	0,9987

## Stofftransporteinfluss der Xylitol-Hydrogenolyse

Tabelle A.12: Abschätzung der Wirkungsgrade für die Stofftransporteinflüsse auf die Umsetzung von Xylitol.

Konz./ $\text{mol L}^{-1}$	Base/ $\text{g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$	Katalysator/ $\text{g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$	Druck/ bar	Temp./ $^{\circ}\text{C}$	$\eta_{\text{GL}}$	$\eta_{\text{LS}}$	$\eta_{\text{Kat}}$	$\eta_{\text{ges}}$
5	0,2	0,033	80	170	0,9984	1,0000	1,0000	0,9983
5	0,2	0,050	80	170	0,9979	0,9999	1,0000	0,9978
10	0,1	0,033	80	170	0,9975	1,0000	1,0000	0,9975
10	0,2	0,033	80	170	0,9972	1,0000	1,0000	0,9972
10	0,4	0,033	80	170	0,9971	1,0000	1,0000	0,9971
10	0,6	0,033	80	170	0,9975	1,0000	1,0000	0,9975
10	0,2	0,017	80	170	0,9985	1,0000	1,0000	0,9985
10	0,2	0,025	80	170	0,9973	1,0000	1,0000	0,9973
10	0,2	0,040	80	170	0,9958	1,0000	1,0000	0,9957
10	0,2	0,050	80	170	0,9931	0,9999	1,0000	0,9931
10	0,2	0,067	80	170	0,9916	0,9999	1,0000	0,9916
10	0,4	0,033	20	170	0,9814	0,9998	1,0000	0,9812
10	0,2	0,033	40	170	0,9897	0,9999	1,0000	0,9896
10	0,2	0,033	60	170	0,9957	0,9999	1,0000	0,9956
10	0,2	0,033	100	170	0,9975	1,0000	1,0000	0,9975
10	0,2	0,033	80	180	0,9958	1,0000	1,0000	0,9958
10	0,2	0,033	80	190	0,9950	0,9999	1,0000	0,9949
10	0,2	0,033	80	200	0,9951	1,0000	1,0000	0,9951
10	0,2	0,033	40	190	0,9927	0,9999	1,0000	0,9926
10	0,2	0,033	60	190	0,9949	0,9999	1,0000	0,9948
10	0,2	0,033	100	190	0,9965	1,0000	1,0000	0,9965
20	0,2	0,033	80	170	0,9918	1,0000	1,0000	0,9918
20	0,2	0,050	80	170	0,9834	0,9999	1,0000	0,9853
25	0,2	0,033	80	170	0,9901	1,0000	1,0000	0,9901
30	0,2	0,033	80	170	0,9838	0,9999	1,0000	0,9837
30	0,2	0,050	80	170	0,9769	0,9999	1,0000	0,9768
30	0,2	0,033	60	170	0,9794	0,9999	1,0000	0,9793
30	0,2	0,033	100	170	0,9889	1,0000	1,0000	0,9889

## A.11 Weitere Ergebnisse der Reaktionskinetik

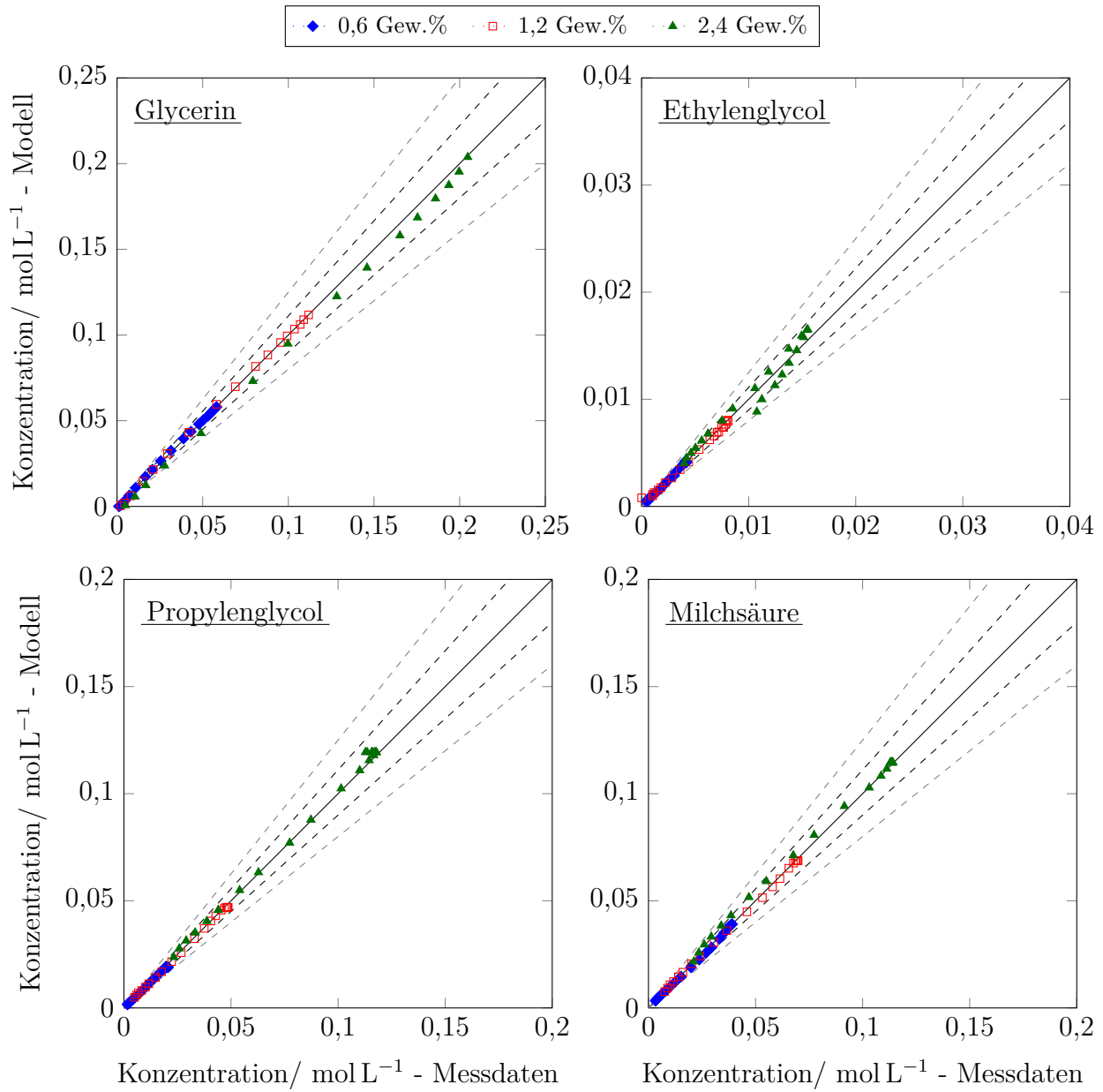


Abbildung A.19: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ).

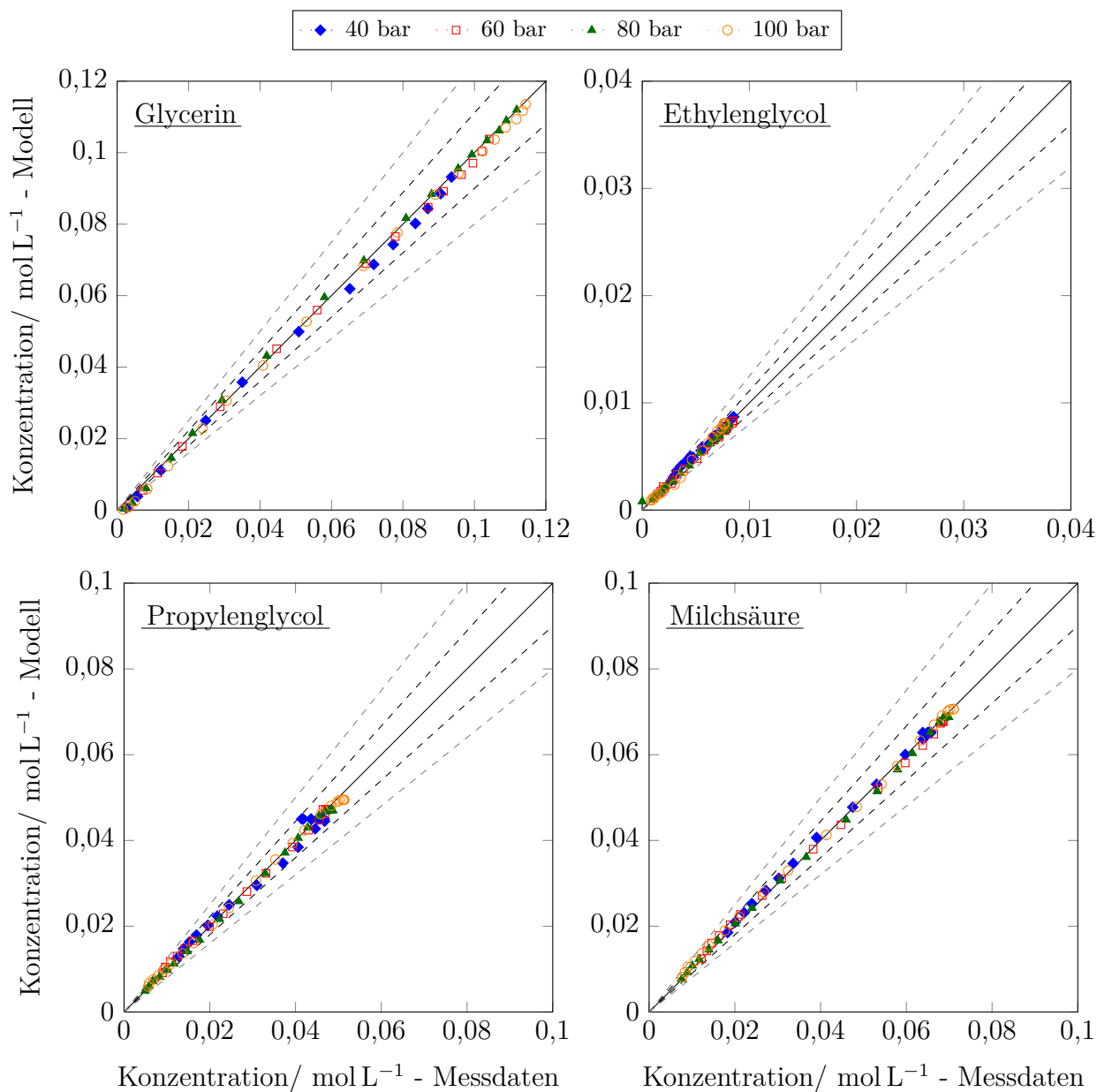


Abbildung A.20: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl,äq}}$ ).

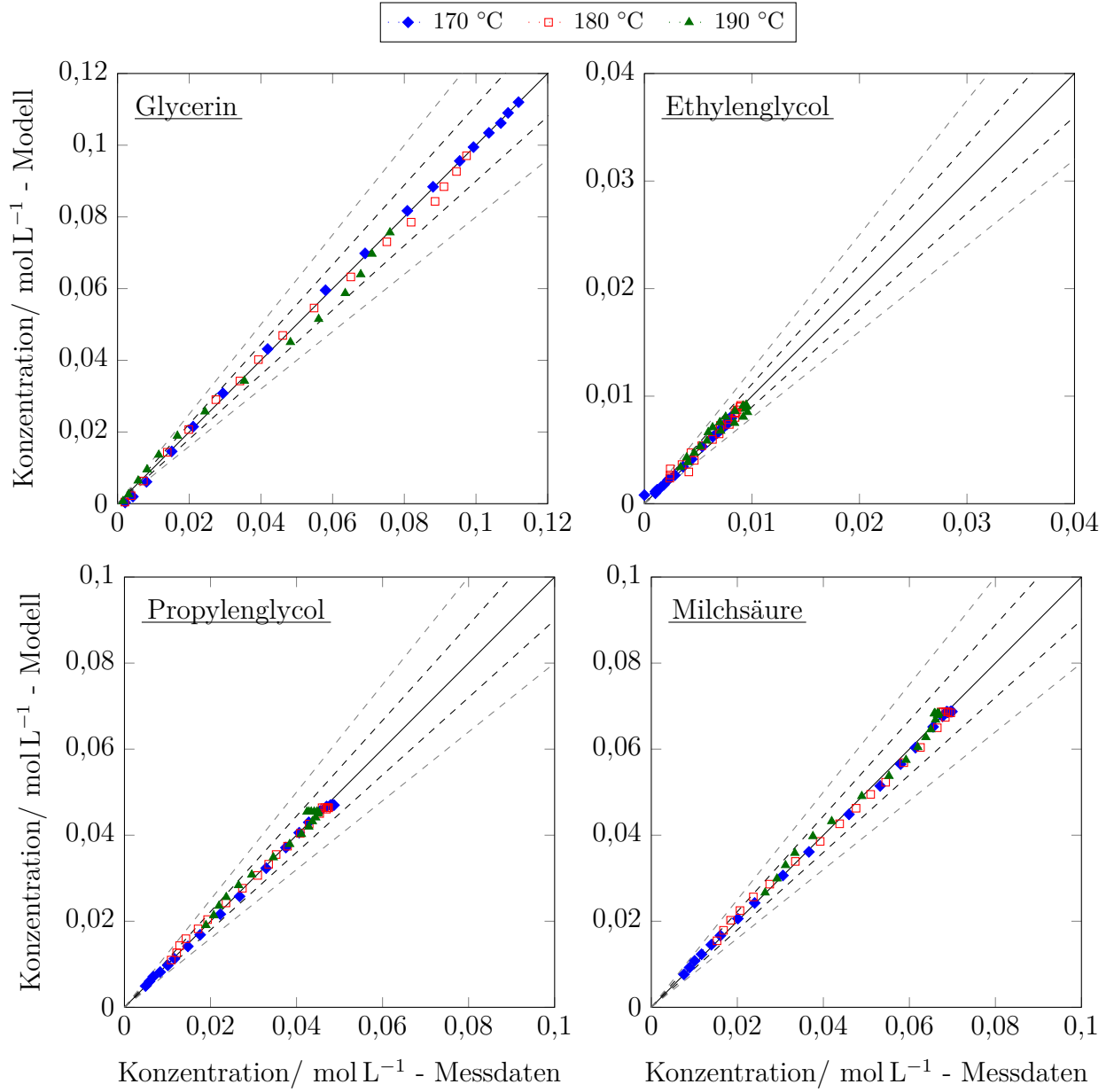


Abbildung A.21: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Temperaturvariation ( $p=80$  bar, 1,2 Gew.% Glycerin,  $0,033 \frac{g_{\text{Kat}}}{g_{\text{Xyl},\text{aq}}}$ ,  $0,2 \frac{g_{\text{Base}}}{g_{\text{Xyl},\text{aq}}}$ ).

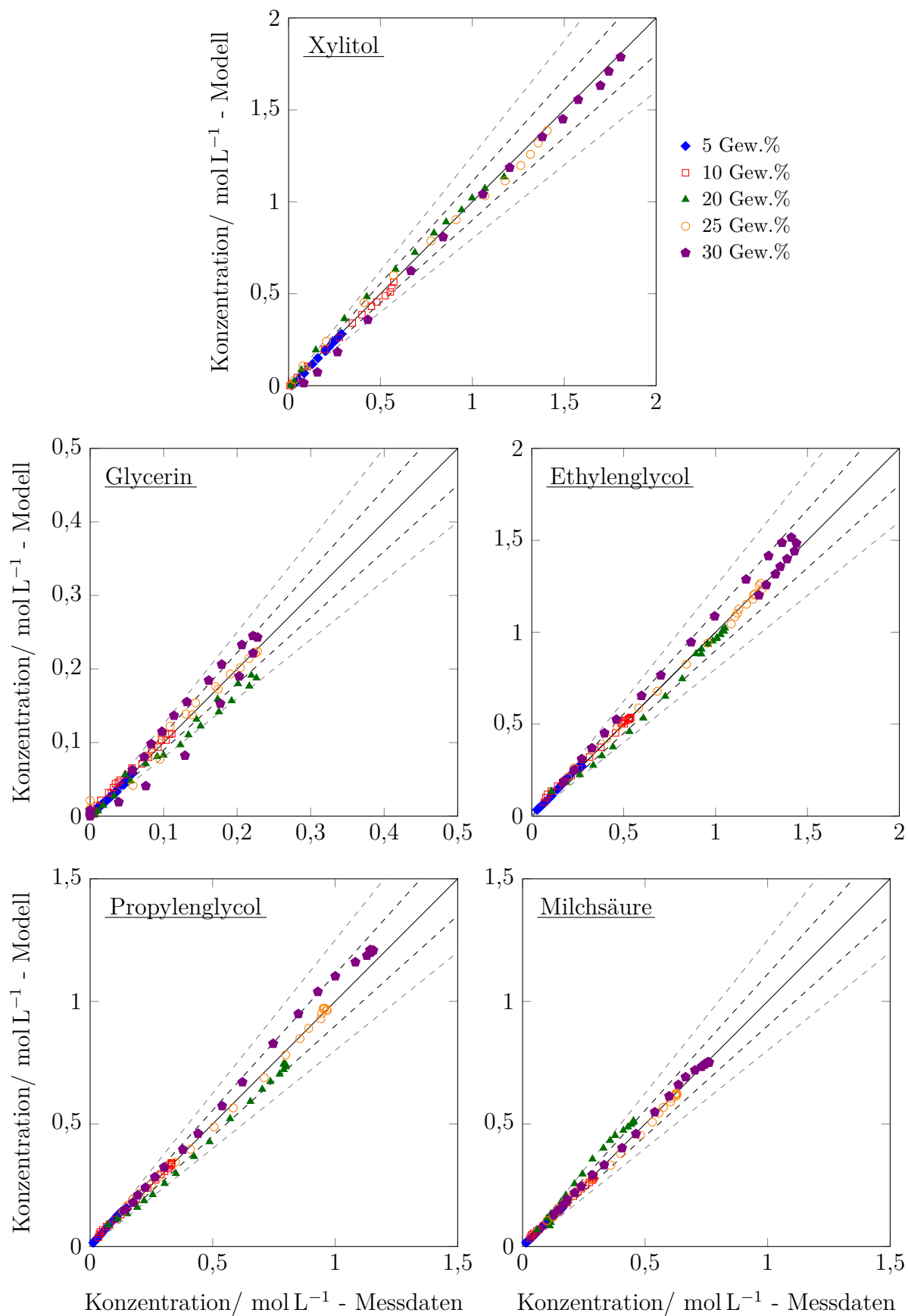


Abbildung A.22: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

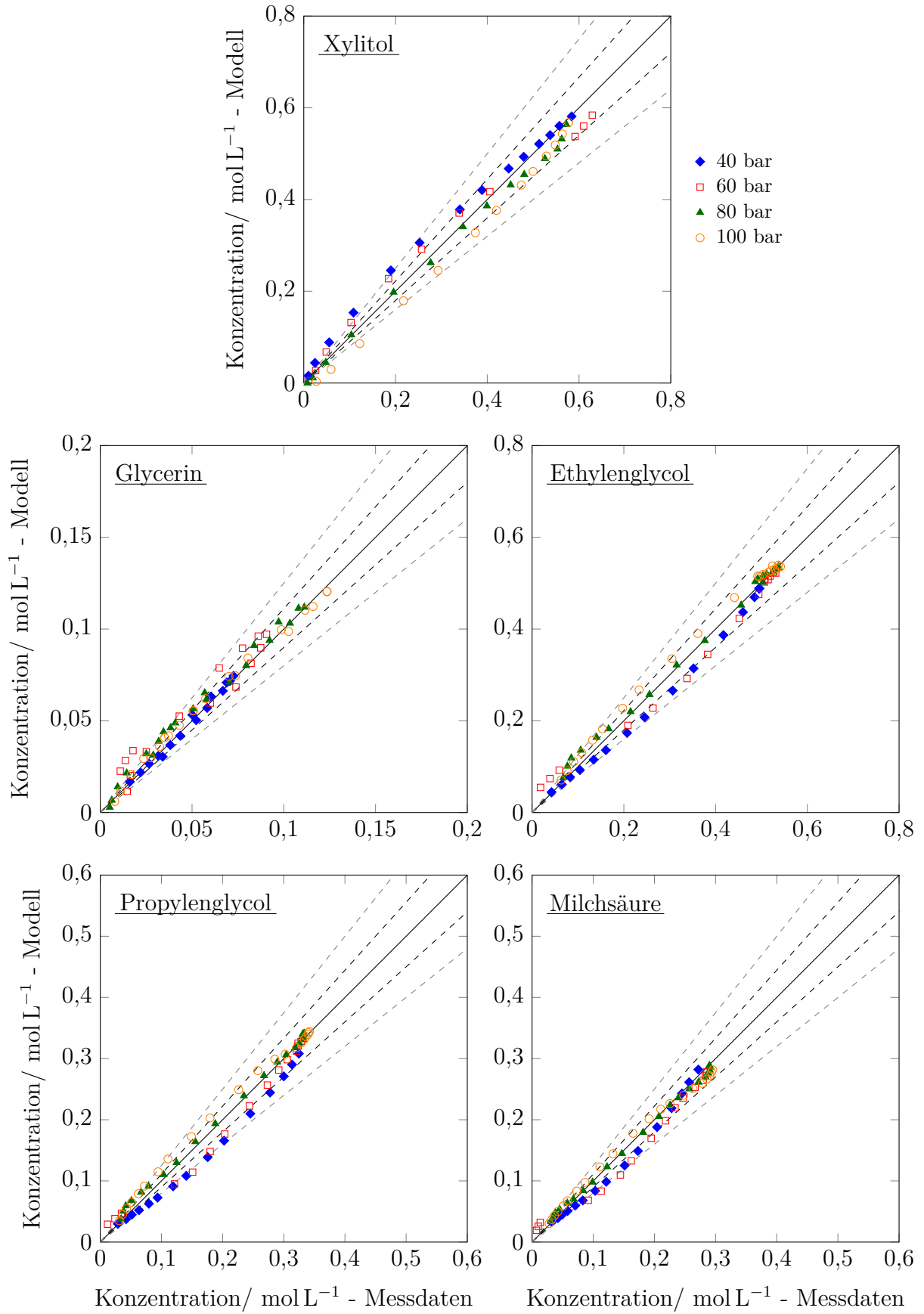


Abbildung A.23: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

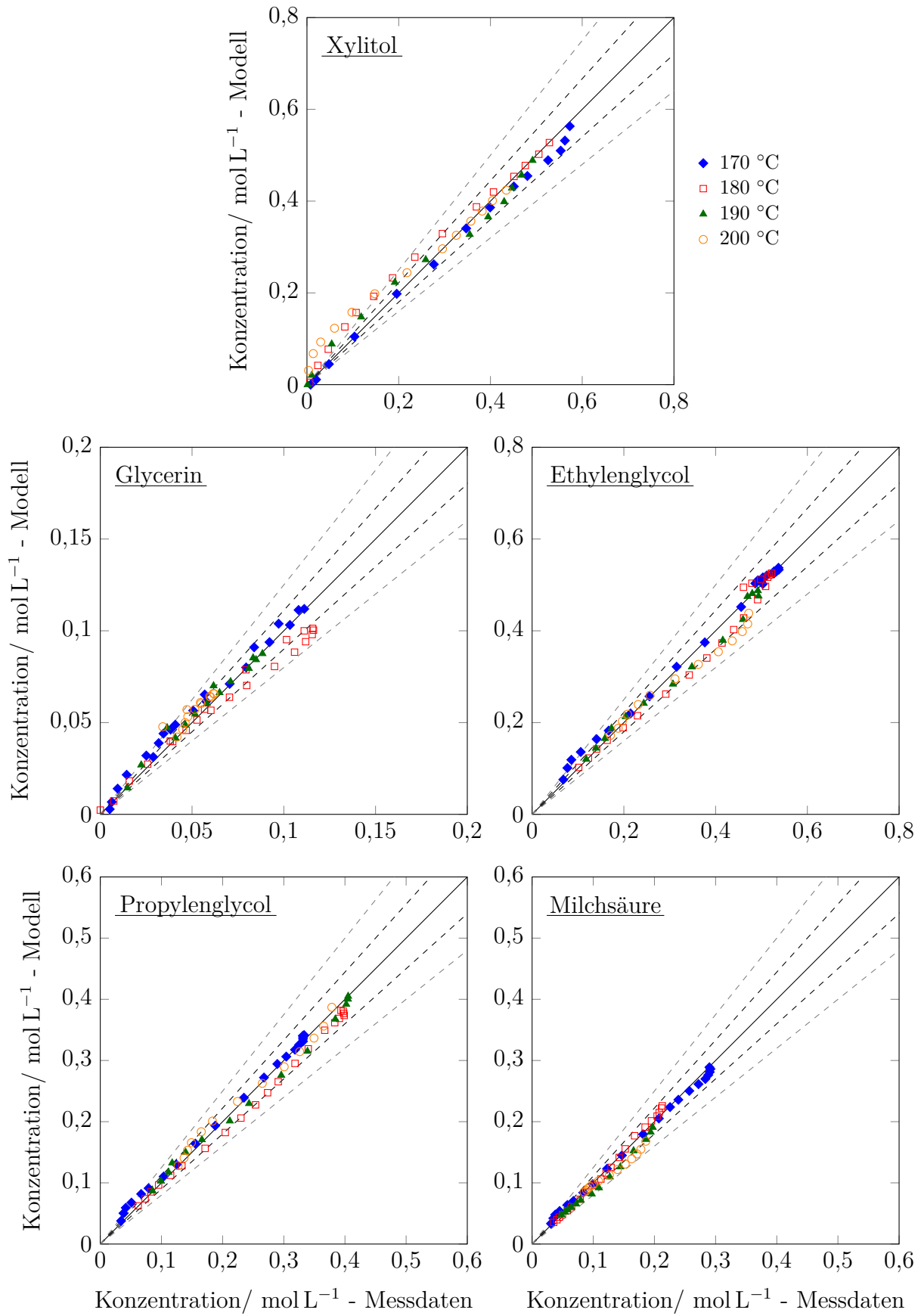


Abbildung A.24: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Temperaturvariation ( $p=80$  bar, 10 Gew.% Xylitol,  $0,033 \frac{g_{\text{Kat}}}{g_{\text{Xyl}}}$ ,  $0,2 \frac{g_{\text{Base}}}{g_{\text{Xyl}}}$ ).



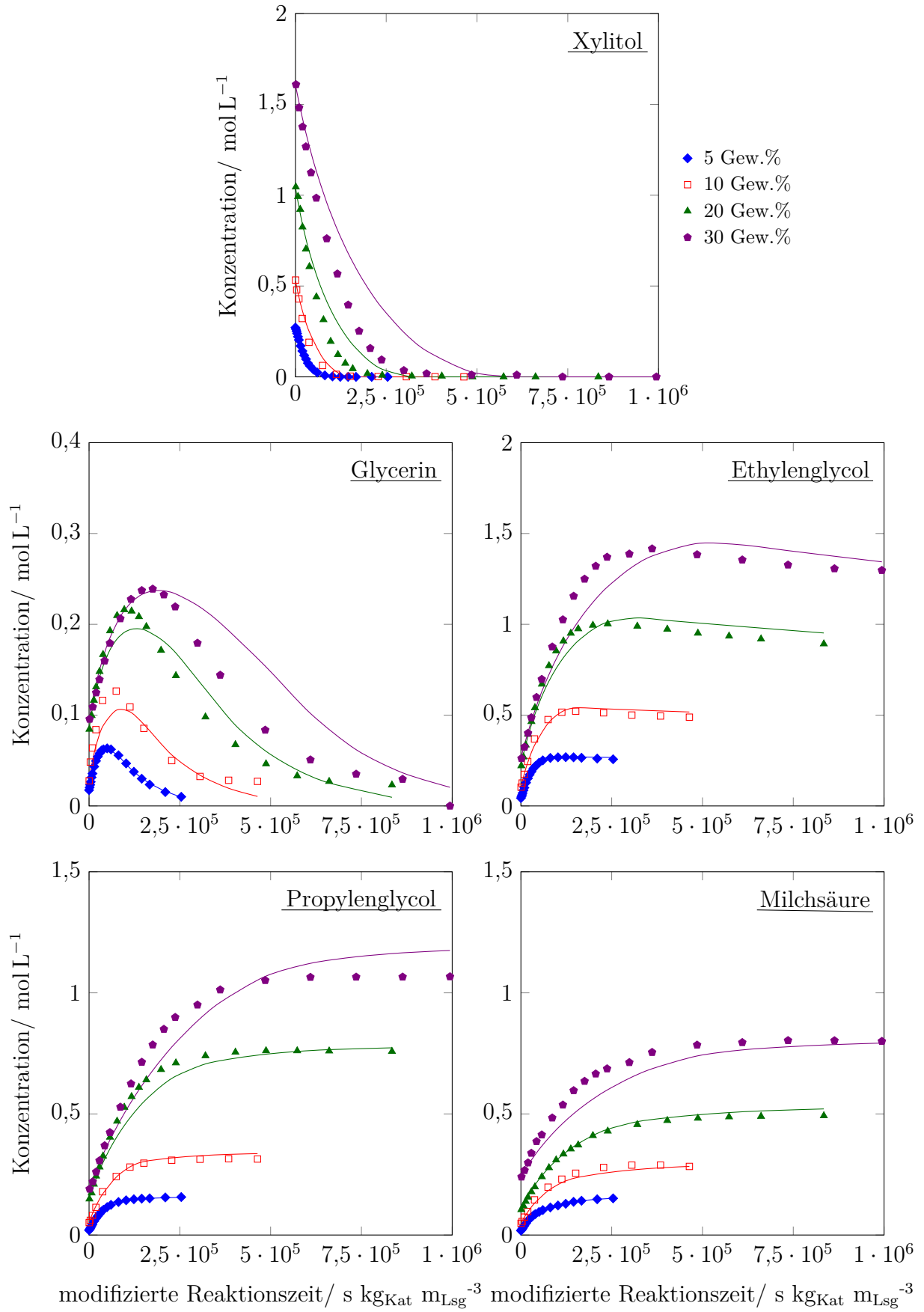


Abbildung A.25: Anpassung für die Variation der Eingangskonzentration bei der Xylitol-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,05\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

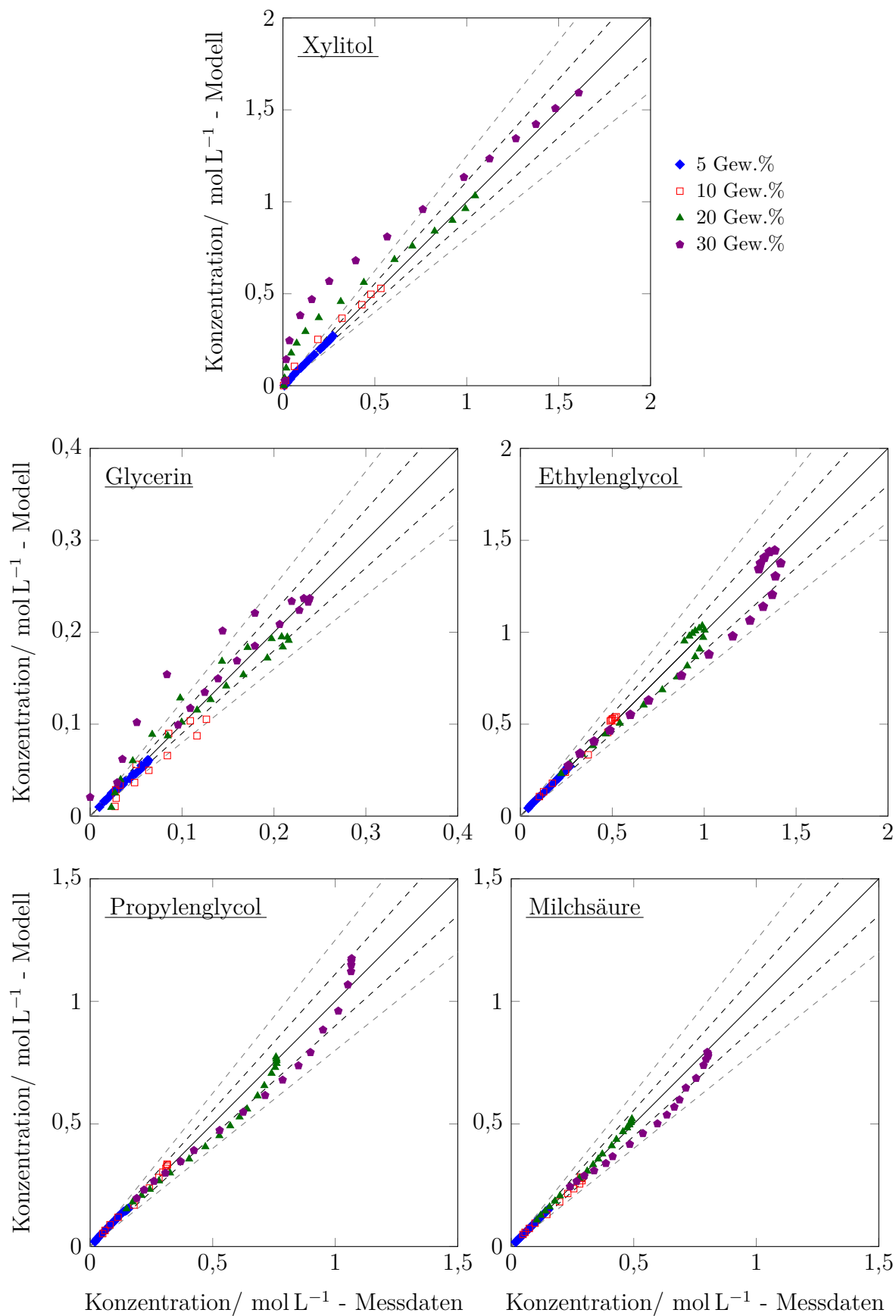


Abbildung A.26: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Variation der Eingangskonzentration ( $T=170\text{ °C}$ ,  $p=80\text{ bar}$ ,  $0,05\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

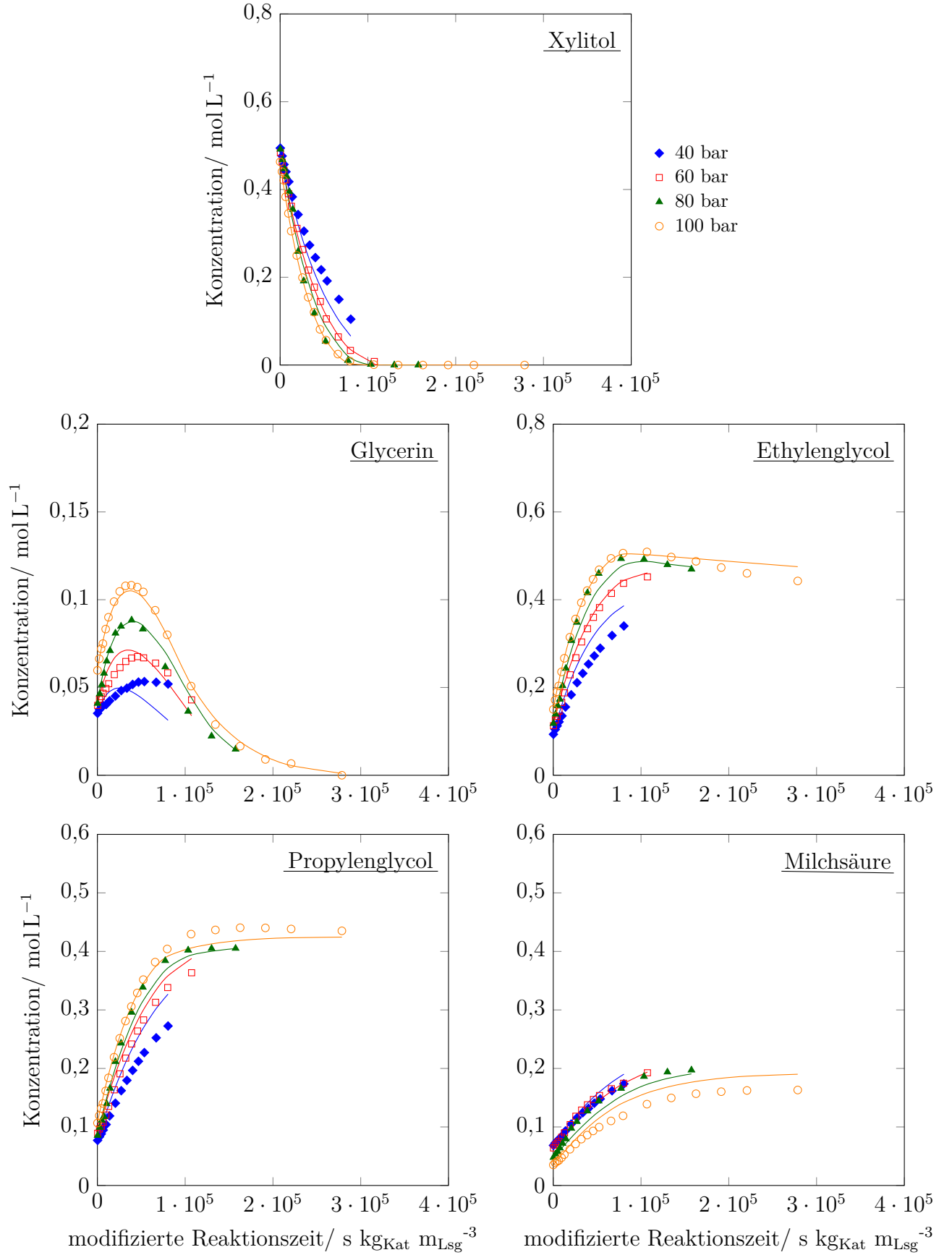


Abbildung A.27: Anpassung der Druckabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse ( $T=190\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

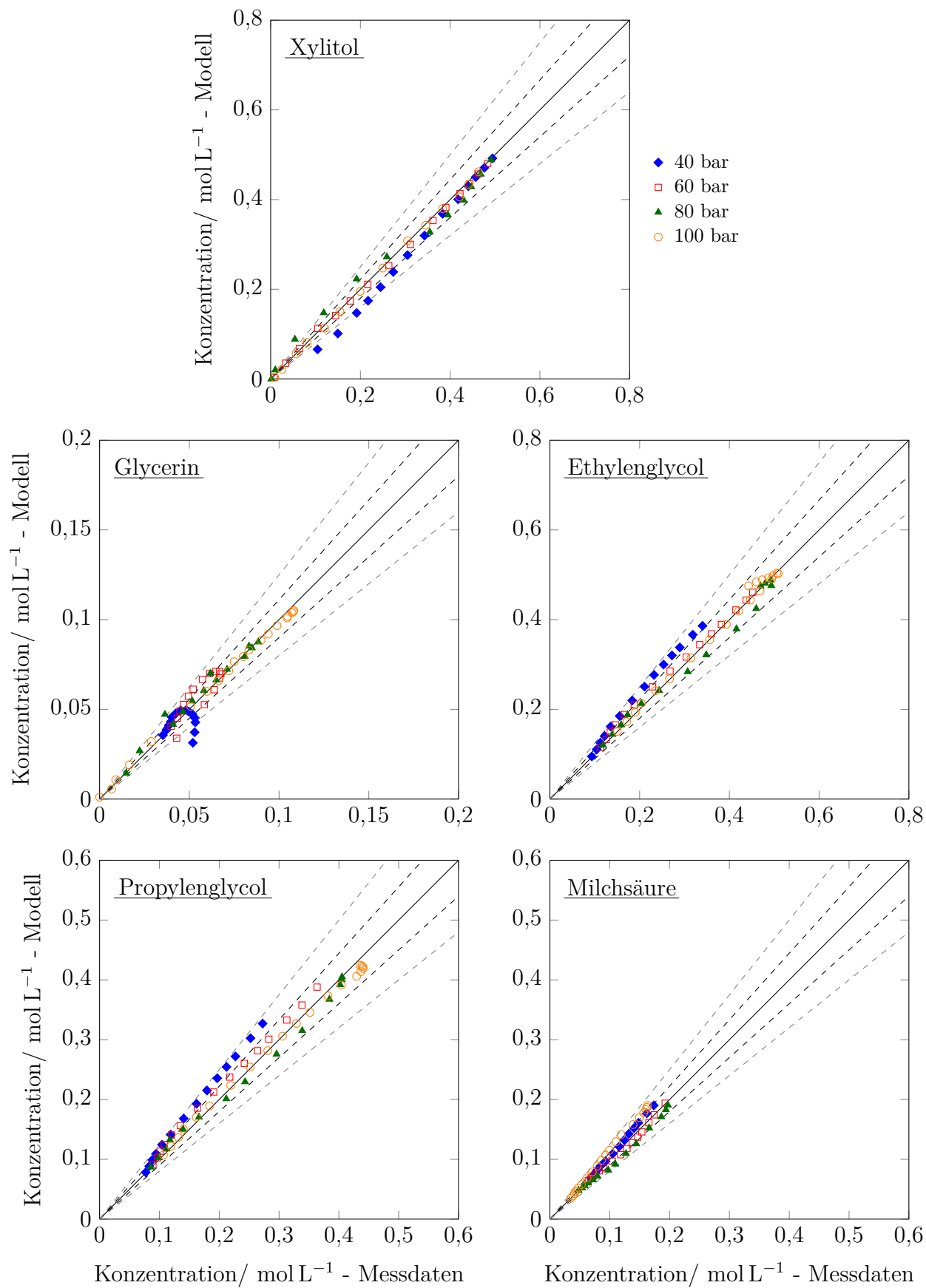


Abbildung A.28: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Druckvariation ( $T=190\text{ °C}$ , 10 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

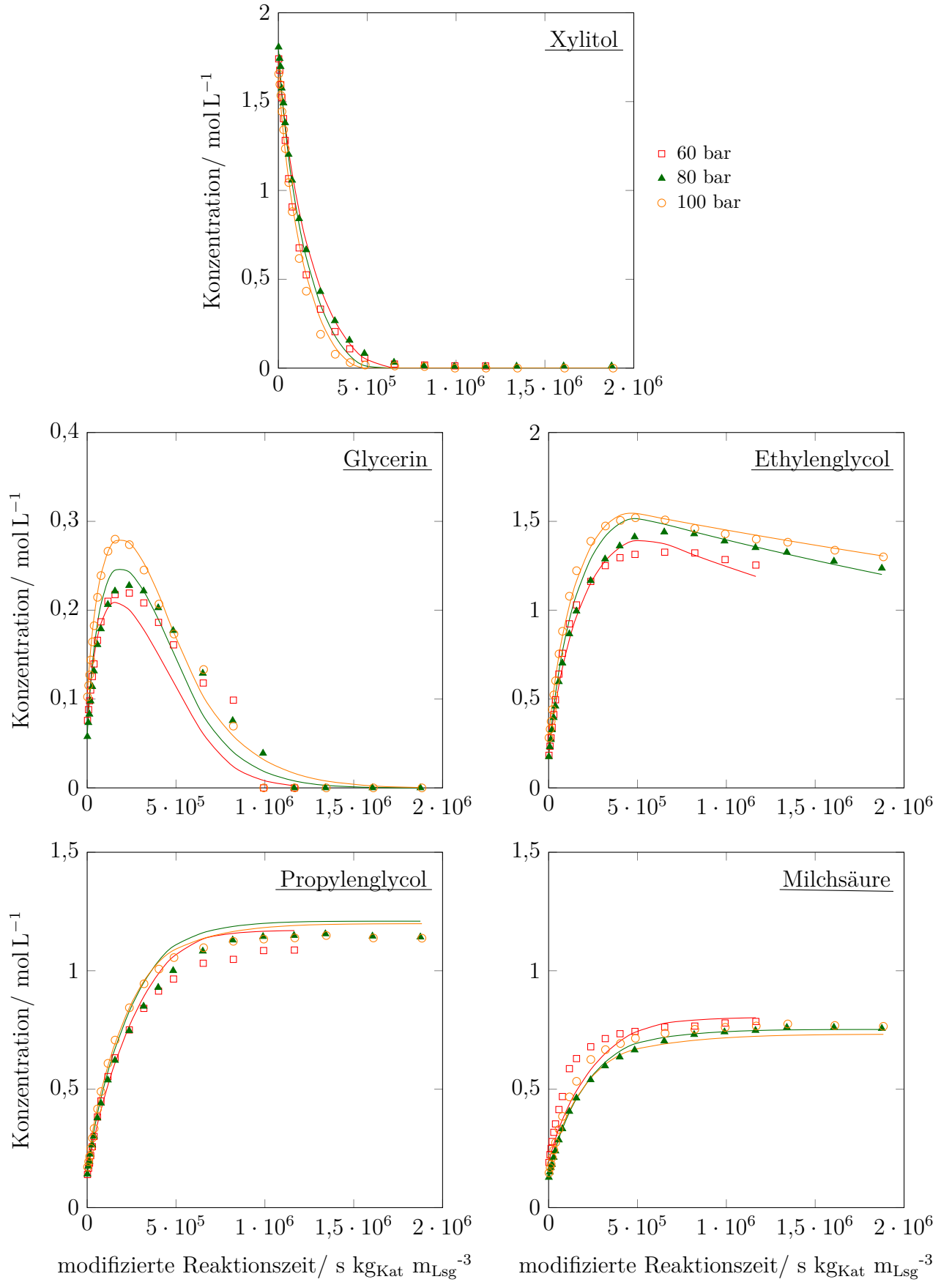


Abbildung A.29: Anpassung der Druckabhängigkeit der Xylitol-Hydrogenolyse ( $T=170\text{ °C}$ , 30 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ) Messdaten (Symbole) und Modell (Linien).

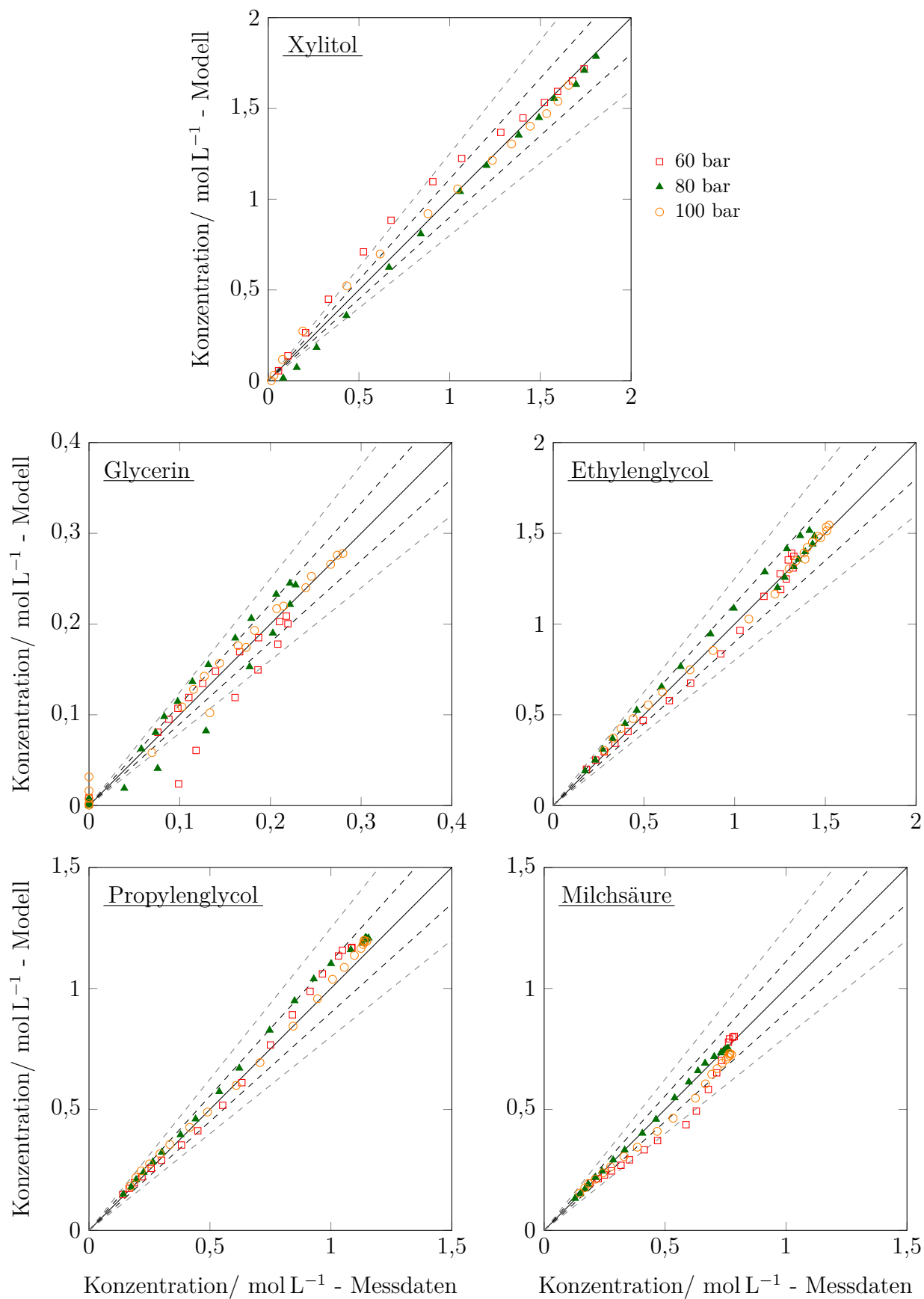


Abbildung A.30: Paritätsdiagramm der Kinetikanpassung - Druckvariation ( $T=170\text{ °C}$ , 30 Gew.% Xylitol,  $0,033\text{ g}_{\text{Kat}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ,  $0,2\text{ g}_{\text{Base}}/\text{g}_{\text{Xyl}}$ ).

## A.12 Stoffdaten

### Sattdampfdruck

Sattdampfdruck von Wasser [145]

$$p_{\text{sat}} = p_c \cdot \exp \left( \frac{A \cdot (1 - \Theta) + B \cdot (1 - \Theta)^{1,5} + C \cdot (1 - \Theta)^2 + D \cdot (1 - \Theta)^6}{\Theta} \right) \quad (\text{A.7})$$

mit

$$A = -7,76451 \quad B = 1,45838 \quad C = -2,7758 \quad D = -1,23303$$

$$\Theta = \frac{T}{T_c}$$

$$T_c = 647,3 \text{ K}$$

$$p_c = 221,2 \text{ bar}$$

### Dichte

Dichte von Wasser (Flüssigphase) [162]

$$\begin{aligned} \rho_{\text{L,H}_2\text{O}} = & \{ v_{\text{c,H}_2\text{O}} \cdot [A_{11} \cdot a_5 \cdot Z^{-5/17} + A_{12} + A_{13} \cdot \Theta + A_{14} \cdot \Theta^2 \\ & + A_{15} \cdot (a_6 - \Theta)^{10} + A_{16} \cdot (a_7 + \Theta^{19})^{-1} \\ & - (a_8 + \Theta^{11})^{-1} \cdot (A_{17} + 2 \cdot A_{18} \cdot \Upsilon + 3 \cdot A_{19} \cdot \Upsilon^2) \\ & - A_{20} \cdot \Theta^{18} \cdot (a_9 + \Theta^2) \cdot (-3 \cdot (a_{10} + \Upsilon)^{-4} + a_{11}) \\ & + 3 \cdot A_{21} \cdot (a_{12} - \Theta) \cdot \Upsilon^2 \\ & + 4 \cdot A_{22} \cdot \Theta^{-20} \cdot \Upsilon^3] \}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

mit

$$YY = 1 - a_1 \cdot \Theta^2 - a_2 \cdot \Theta^{-6} \quad (\text{A.9})$$

$$Z = YY + (a_3 \cdot YY^2 - 2 \cdot a_4 \cdot \Theta + 2 \cdot a_5 \cdot \Upsilon)^{0,5} \quad (\text{A.10})$$

$$\Upsilon = \frac{p}{p_c}$$

$$v_{\text{c,H}_2\text{O}} = 0,00317 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Tabelle A.13: Koeffizienten zur Berechnung der Dichte von Wasser [162].

Koeffizient	Wert	Koeffizient	Wert
$A_{11}$	7,982692717	$a_1$	$8,438375405 \cdot 10^{-1}$
$A_{12}$	$-2,616571843 \cdot 10^{-2}$	$a_2$	$5,362162162 \cdot 10^{-4}$
$A_{13}$	$1,522411790 \cdot 10^{-3}$	$a_3$	1,720
$A_{14}$	$2,284279054 \cdot 10^{-2}$	$a_4$	$7,342278489 \cdot 10^{-2}$
$A_{15}$	$2,421647003 \cdot 10^2$	$a_5$	$4,975858870 \cdot 10^{-2}$
$A_{16}$	$1,269716088 \cdot 10^{-10}$	$a_6$	$6,537154300 \cdot 10^{-1}$
$A_{17}$	$2,074838328 \cdot 10^{-7}$	$a_7$	$1,15 \cdot 10^{-6}$
$A_{18}$	$2,174020350 \cdot 10^{-8}$	$a_8$	$1,5108 \cdot 10^{-5}$
$A_{19}$	$1,105710498 \cdot 10^{-9}$	$a_9$	$1,4188 \cdot 10^{-1}$
$A_{20}$	$1,293441934 \cdot 10$	$a_{10}$	7,002753165
$A_{21}$	$1,308119072 \cdot 10^{-5}$	$a_{11}$	$2,995284926 \cdot 10^{-4}$
$A_{22}$	$6,047626338 \cdot 10^{-14}$	$a_{12}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$

Dichte des Slurrys ohne Gasanteil

$$\rho_{\text{Sl}} = \frac{\rho_{\text{L}} \cdot \epsilon_{\text{L}} + \rho_{\text{Kat}} \cdot \epsilon_{\text{S}}}{1 - \epsilon_{\text{G}}} \quad (\text{A.11})$$

## Wärmeleitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Wasserstoff [163]

$$\lambda_{\text{i}} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad (\text{A.12})$$

$$\lambda_{\text{GL}} = \epsilon_{\text{G}} \cdot \lambda_{\text{G}} + \epsilon_{\text{L}} \cdot \lambda_{\text{L}} \quad (\text{A.13})$$

Tabelle A.14: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff und Wasser.

Konstante	Wasser	Wasserstoff
$A \cdot 10^2$	-241,490	0,06510
$B \cdot 10^3$	24,517	0,76730
$C \cdot 10^6$	-73,121	-0,68705
$D \cdot 10^9$	99,492	0,50651
$E \cdot 10^{12}$	-53,730	-0,13854



## Dynamische Viskosität

Dynamische Viskosität von Wasser (Flüssigphase) [164]

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{0,\text{H}_2\text{O}}(\Theta) \cdot \mu_{1,\text{H}_2\text{O}}(\Psi, \Theta) \quad (\text{A.14})$$

$$\mu_{0,\text{H}_2\text{O}}(\Theta) = \frac{\sqrt{\Theta} \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}^*}{\sum_{k=0}^3 t_k \cdot \Theta^{-k}} \quad (\text{A.15})$$

$$\mu_{1,\text{H}_2\text{O}}(\Psi, \Theta) = \exp \left[ \Psi \cdot \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^4 b_{i,j} \cdot \left( \frac{1}{\Theta} - 1 \right)^i \cdot (\Psi - 1)^j \right] \quad (\text{A.16})$$

mit

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{\rho}{\rho_c} \\ \rho_c &= 317,763 \text{ kg m}^{-3} \\ \mu_{\text{H}_2\text{O}}^* &= 1 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Die entsprechenden Konstanten sind wie folgt:

Tabelle A.15: Koeffizienten  $t_K$  zur Berechnung der dynamischen Viskosität von Wasser [164].

Koeffizient	Wert
$t_0$	0,0181583
$t_1$	0,0177624
$t_2$	0,0105287
$t_3$	−0,0036744

Tabelle A.16: Koeffizienten  $b_{i,j}$  zur Berechnung der dynamischen Viskosität von Wasser [164].

i=	0	1	2	3	4	5
j= 0	0,501938	0,162888	−0,130356	0,907919	−0,551119	0,146543
1	0,235622	0,789393	0,673665	1,207552	0,0670665	−0,0843370
2	−0,274637	−0,743539	−0,959456	−0,687343	−0,497089	0,195286
3	0,145831	0,263129	0,347247	0,213486	0,100754	−0,032932
4	−0,0270448	−0,0253093	−0,0267758	−0,0822904	0,0602253	−0,0202595

Dynamische Viskosität des Slurrys [165]

$$\mu_{\text{Sl}} = \mu_{\text{L}} \cdot \exp \left[ \frac{2,5 \cdot \epsilon_{\text{S}}^*}{1 - 0,609 \cdot \epsilon_{\text{S}}^*} \right] \quad (\text{A.18})$$

$$\epsilon_{\text{S}}^* = \frac{m_{\text{Kat}} / \rho_{\text{Kat}}}{m_{\text{Kat}} / \rho_{\text{Kat}} + V_{\text{L}}} \quad (\text{A.19})$$

Dynamische Viskosität von Wasserstoff und Wasserdampf (Gasphase) [166]

$$\mu_{\text{Gas}} = \frac{y_{\text{H}_2} \cdot \mu_{\text{H}_2}}{y_{\text{H}_2} + y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \zeta_{\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}}} + \frac{y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{H}_2} \cdot \zeta_{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2}} \quad (\text{A.20})$$

$$\mu_i = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 \quad (\text{A.21})$$

$$\zeta_{ij} = \frac{\left( 1 + \left( \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0,5} \cdot \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{0,25} \right)^2}{\left( 8 \cdot \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right)^{0,5}} \quad (\text{A.22})$$

Tabelle A.17: Koeffizienten zur Berechnung der dynamischen Viskosität von Wasserstoff und Wasser [166].

Konstante	Wasser	Wasserstoff
$A \cdot 10^5$	-0,10718	0,18024
$B \cdot 10^7$	0,35248	0,27174
$C \cdot 10^{10}$	0,03575	-0,13395
$D \cdot 10^{12}$	0,00585	
$E \cdot 10^{15}$	-0,00104	

## Diffusionskoeffizient

Binäre Diffusionskoeffizienten [167]

$$D_{ij} = 7,4 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{T \cdot \sqrt{\psi_j \cdot M_j}}{\mu_{\text{L}} \cdot v_i^{0,6}} \quad (\text{A.23})$$

Tabelle A.18: Molares Volumen der Hauptkomponenten der Xylitol-Hydrogenolyse, Berechnung mit Hilfe von Strukturelementen [145, 168].

Komponente	$v_i / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
Xylitol	154
Ethylenglycol	70
Propylenglycol	91
Glycerin	98
Milchsäure	84
Wasserstoff	14,3

## Bildungsenthalpien und Wärmekapazitäten

Tabelle A.19: Bildungsenthalpien und Wärmekapazitäten der Komponenten der Xylitol-Hydrogenolyse [134].

Komponente	$\Delta_F H_i / \text{kJ mol}^{-1}$	$c_{p,i} / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Xylitol	-1118,5	219,4 [169]
Ethylenglycol	- 460,0	148,6
Propylenglycol	- 501,0	190,8
Glycerin	- 669,6	218,9
Milchsäure	- 694,1 [170]	210,5 [171]
Wasserstoff	0	28,8
Wasser	- 285,8	75,3

## A.13 Stofftransportkorrelationen

### Rührkesselreaktor mit suspendiertem Katalysator

Stoffübergang Gas-Flüssigkeit [172], [173]

$$ka_{GL} = 0,1 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A.24})$$

Stoffübergang Flüssigkeit-Feststoff [174]

Sherwood-Zahl:

$$Sh = 2 + 0,5 \cdot Re_p^{0,62} \cdot Sc^{1/3} \quad (\text{A.25})$$

Reynolds-Zahl (Partikel) [174]:

$$Re_p = \left[ \frac{P_{\text{Rührer}}}{m_L} \cdot d_p^4 \cdot \left( \frac{\rho_L}{\mu_L} \right)^3 \right]^{1/3} \quad (\text{A.26})$$

Schmidt-Zahl:

$$Sc = \frac{\mu_L}{D_{ij} \cdot \rho_L} \quad (\text{A.27})$$

Stoffübergangskoeffizient:

$$k_{LS} = \frac{Sh \cdot D_{ij}}{d_p} \quad (\text{A.28})$$

$$ka_{LS} = k_{LS} \cdot a_{Kat} \quad (\text{A.29})$$

Katalysatoroberfläche:

$$a_{Kat} = \frac{6 \cdot m_{Kat}}{\rho_{Kat} \cdot d_p \cdot V_L} \quad (\text{A.30})$$

Wärmeübergang

Wärmedurchgangskoeffizient:

$$k_W = \left( \frac{1}{\alpha_L} + \frac{s}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha_K} \right)^{-1} \quad (\text{A.31})$$

mit

$$\alpha_K = 3000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad \text{Wärmeübergangskoeffizient Kühlmedium}$$

$$\lambda_W = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit Reaktorwand}$$

Wanddicke des Rührkessels [175]:

$$s = \frac{(d_{\text{Reaktor}} + 2 \cdot s) \cdot p}{20 \cdot K/s^* \cdot \epsilon^* + p} + 1,4 \text{ mm} \quad (\text{A.32})$$

$$K = 172 \text{ N mm}^{-2} \quad \text{Festigkeitskennwert bei Berechnungstemperatur}$$

$$s^* = 2 \quad \text{Sicherheitsbeiwert bei Berechnungstemperatur}$$

$$\epsilon^* = 0,85 \quad \text{Schweißnahtfaktor}$$

Wärmeübergangskoeffizient (Flüssigkeit):

$$\alpha_L = \frac{Nu \cdot \lambda_L}{d_{\text{Reaktor}}} \quad (\text{A.33})$$

Nusselt-Zahl [163]:

$$Nu = 0,505 \cdot Re_K^{2/3} \cdot Pr^{1/3} \cdot \left( \frac{\mu_{SI}(T)}{\mu_{SI}(T_W)} \right)^{0,14} \quad (A.34)$$

Reynolds-Zahl (Kessel):

$$Re_K = \frac{n \cdot d_{Rührer}^2 \cdot \rho_{SI}}{\mu_{SI}} \quad (A.35)$$

Prandtl-Zahl:

$$Pr = \frac{\mu_{SI} \cdot c_P}{\lambda_L} \quad (A.36)$$

## Strahlschlaufenreaktor mit suspendiertem Katalysator

Stoffübergang Gas-Flüssigkeit [176]

$$ka_{GL} = 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{P_{Pumpe}}{V_L} \right)^{0,45} \cdot \frac{\dot{V}_G}{V_L} \quad (A.37)$$

Stoffübergang Flüssigkeit-Feststoff [117]

Sherwood-Zahl:

$$Sh = 1,4920 \cdot \left( 1 + 0,0003 \cdot Re_{D,G}^{0,7795} \right) \cdot Re_{D,L}^{0,054} \cdot Ga^{0,323} \cdot Mr^{0,3} \cdot Sc^{0,4} \quad (A.38)$$

Reynolds-Zahlen der Gas- und Flüssigphase:

$$Re_{D,i} = \frac{4 \cdot V_i \cdot \rho_i}{\pi \cdot \mu_i \cdot D_{Düse}} \quad (A.39)$$

Galileo-Zahl:

$$Ga = \frac{d_p^3 \cdot \rho_L \cdot g}{\mu_L^2} \quad (A.40)$$

Morton-Zahl:

$$Mo = \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_L} \quad (A.41)$$

Druckverlust [163]

$$\Delta p_{\text{Schlaufe}} = \frac{(\rho_L \cdot \epsilon_L + \rho_{\text{Kat}} \cdot \epsilon_S + \rho_G \cdot \epsilon_G) \cdot u^2}{2} \cdot \lambda \cdot \frac{h}{d_{\text{Reaktor}}} \quad (\text{A.42})$$

Fallunterscheidung des Strömungszustandes:

$$Re_{\text{Schlaufe}} > 2300 : \quad \lambda = 0,25 \cdot \left[ \log \left( \frac{0,0002}{d_{\text{Reaktor}} \cdot 3,7} + \frac{5,74}{Re_{\text{Schlaufe}}} \right) \right]^{-2} \quad \text{turbulent} \quad (\text{A.43})$$

$$Re_{\text{Schlaufe}} < 2300 : \quad \lambda = \frac{64}{Re_{\text{Schlaufe}}} \quad \text{laminar} \quad (\text{A.44})$$

Wärmeübergang (durchströmtes Rohr)

Wärmedurchgangskoeffizient [163]:

$$k_W = \left( \frac{1}{\alpha_{\text{GL}}} + \frac{s}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha_K} \right)^{-1} \quad (\text{A.45})$$

mit

$\alpha_K = 3000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  Wärmeübergangskoeffizient Kühlmedium

$\lambda_W = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  Wärmeleitfähigkeit Reaktorwand

Wärmeleitfähigkeit der Strömung:

$$\lambda_{\text{GL}} = \lambda_G \cdot \frac{\dot{m}_G}{\dot{m}_G + \dot{m}_L} + \lambda_L \cdot \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_G + \dot{m}_L} \quad (\text{A.46})$$

Nusselt-Zahl [163]:

1.  $Re_D < 2300$

$$Nu = [Nu_1^3 + 0,7^3 + (Nu_2 - 0,7)^3]^{1/3} \quad (A.47)$$

$$Nu_1 = 3,66 \quad (A.48)$$

$$Nu_2 = 1,615 \cdot \left( Re_D \cdot Pr \cdot \frac{d_{\text{Reaktor}}}{h} \right)^{1/3} \quad (A.49)$$

2.  $2300 < Re_D < 10^4$

$$Nu = (1 - \gamma) \cdot Nu_{2300} + \gamma \cdot Nu_{10^4} \quad (A.50)$$

$$\gamma = \frac{Re_D - 2300}{10^4 - 2300} \quad (A.51)$$

$$Nu_{2300} = [49,371 + (Nu_{2300,1} - 0,7)^3 + (Nu_{2300,2})^3]^{1/3} \quad (A.52)$$

$$Nu_{2300,1} = 1,615 \cdot \left( 2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_{\text{Reaktor}}}{h} \right)^{1/3} \quad (A.53)$$

$$Nu_{2300,2} = \left( \frac{2}{1 + 22 \cdot Pr} \right)^{1/6} \cdot \left( 2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_{\text{Reaktor}}}{h} \right)^{1/2} \quad (A.54)$$

$$Nu_{10^4} = \frac{0,0308/8 \cdot 10^4 \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot (0,0308/8)^{1/2} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{d_{\text{Reaktor}}}{h} \right)^{2/3} \right] \quad (A.55)$$

3.  $Re_D < 10^4$

$$Nu = \frac{\zeta/8 \cdot Re_D \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot (\zeta/8)^{1/2} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{d_{\text{Reaktor}}}{h} \right)^{2/3} \right] \quad (A.56)$$

$$\zeta = (1,8 \cdot \log(Re_D) - 1,5)^{-2} \quad (A.57)$$

Wärmeübergangskoeffizient:

$$\alpha_{GL} = \frac{Nu \cdot \lambda_{GL}}{d_{\text{Reaktor}}} \quad (A.58)$$

Prandtl-Zahl:

$$Pr = \frac{\mu_{\text{ges}} \cdot c_P}{\lambda_{GL}} \quad (A.59)$$

Dynamische Viskosität (gesamt)

$$\mu_{\text{ges}} = (\epsilon_S + \epsilon_L) \cdot \mu_{S1} + \epsilon_G \cdot \mu_G \quad (A.60)$$

**Rohrreaktor mit Monolithkatalysator**Stoffübergang Gas-Flüssigkeit [129, 177]

$$ka_{GL} = \frac{0,111 \cdot u_{\text{ges}}^{1,19}}{\left[ \frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_G + \dot{V}_L} \cdot L_{\text{Slug}} \right]^{0,57}} \cdot \left[ \frac{D_{\text{H}_2, \text{eff}}}{1,86 \cdot 10^{-9}} \right]^{-0,5} \quad (\text{A.61})$$

$$L_{\text{Slug}} = 5 \cdot (d_{\text{Kanal}} - 2 \cdot d_{\text{Kat}}) \quad (\text{A.62})$$

$$d_{\text{Kanal}} = \frac{1}{1 + 1/5} \cdot \left[ \frac{1}{\rho_{\text{Zellen}}} \right]^{0,5} \quad (\text{A.63})$$

Stoffübergang Flüssigkeit-Feststoff

Sherwood-Zahl [178]:

$$Sh = 20 \cdot \left[ 1 + \frac{0,003 \cdot L_{\text{Slug}}}{Re_M \cdot Sc} \right]^{-0,7} \quad (\text{A.64})$$

Reynold-Zahl [129]:

$$Re_M = \frac{\rho_L \cdot u_{\text{Ges}} (d_{\text{Kanal}} - 2 \cdot d_{\text{Kat}})}{\mu_L} \quad (\text{A.65})$$

Stoffübergangskoeffizient:

$$k_{LS} = \frac{Sh \cdot D_{ij}}{d_{\text{Kanal}} - 2 \cdot d_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.66})$$

$$ka_{LS} = k_{LS} \cdot a_{\text{Kat}} \quad (\text{A.67})$$

Katalysatoroberfläche:

$$a_{\text{Kat}} = \frac{4 \cdot (d_{\text{Kanal}} - 2 \cdot d_{\text{Kat}}) \cdot h \cdot \rho_{\text{Zellen}} \cdot d_{\text{Reaktor}}^2 \cdot \pi}{V_L} \quad (\text{A.68})$$

Druckverlust [129]

$$\Delta p_{\text{Monolith}} = 0,5 \cdot \frac{22}{Re_M} \cdot \rho_L \cdot u^2 \cdot \frac{4}{d_{\text{Kanal}} - 2 \cdot d_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.69})$$

Wärmeübergang

Wärmedurchgangskoeffizient:

$$k_W = \left( \frac{1}{h_{LS}} + \frac{1}{h_M} + \frac{1}{h_{\text{Gap}}} + \frac{s}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha_K} \right)^{-1} \quad (\text{A.70})$$



mit

$$\alpha_K = 3000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \quad \text{Wärmeübergangskoeffizient Kühlmedium}$$

$$\lambda_W = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit Reaktorwand}$$

Wärmeübergang Fluid-Monolith:

$$h_{LS} = \frac{Nu_M \cdot \lambda_{GL}}{d_{Kanal} - 2 \cdot d_{Kat}} \quad (\text{A.71})$$

Nusselt-Zahl:

$$Nu_M = 0,571 \cdot \left[ \frac{Re_M \cdot (d_{Kanal} - 2 \cdot d_{Kat})}{h} \right]^{2/3} \quad (\text{A.72})$$

Wärmeübergang Monolith:

$$h_M = \frac{8 \cdot \lambda_M}{d_{Reaktor} - 2 \cdot d_{Gap}} \quad (\text{A.73})$$

$$\lambda_M = \lambda_S \cdot \left[ 1 - \sqrt{\varepsilon_M} + \frac{\sqrt{\varepsilon_M}}{1 - \sqrt{\varepsilon_M} + \lambda_{GL}/\lambda_S \cdot \sqrt{\varepsilon_M}} \right]^{-1} \quad (\text{A.74})$$

$$\varepsilon_M = \frac{(d_{Kanal} - 2 \cdot d_{Kat})^2}{d_{Kanal}^2} \quad (\text{A.75})$$

$$\lambda_S = 25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit Monolithstege}$$

Wärmeübergang Monolith-Reaktorwand

$$h_{Gap} = \frac{\lambda_L}{d_{Gap}} \quad (\text{A.76})$$

## Rohrreaktor mit Katalysatorbett

Stoffübergang Gas-Flüssigkeit [179]

$$ka_{GL} = 0,0173 \cdot \sqrt{EL} \cdot \left( \frac{D_{ij}}{2,4 \cdot 10^{-9}} \right)^{1/2} \quad (\text{A.77})$$

$$EL = \frac{\Delta p_{ges}}{h} \cdot u_L \quad (\text{A.78})$$

### Stoffübergang Flüssigkeit-Feststoff

Stoffübergangskoeffizient [180]:

$$k_{LS} = \frac{0,8 \cdot D_{ij}}{d_p \cdot \varepsilon_{Kat}} \cdot Re_{Bett}^{1/2} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{ij}} \right)^{1/3} \quad (A.79)$$

Reynolds-Zahl:

$$Re_{Bett} = \frac{u_L \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L} \quad (A.80)$$

### Druckverlust

Ergun-Gleichung (kugelförmige Partikel) [98]:

$$\frac{\Delta p_G}{h} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{Bett})^2}{\varepsilon_{Bett}^3} \cdot \frac{\eta_G \cdot u_{0,G}}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_{Bett}}{\varepsilon_{Bett}^3} \cdot \frac{\rho_G \cdot u_{0,G}^2}{d_p} \quad (A.81)$$

$$\frac{\Delta p_L}{h} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{Bett})^2}{\varepsilon_{Bett}^3} \cdot \frac{\eta_L \cdot u_{0,L}}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_{Bett}}{\varepsilon_{Bett}^3} \cdot \frac{\rho_L \cdot u_{0,L}^2}{d_p} \quad (A.82)$$

Gesamtdruckverlust [179]:

$$\frac{\Delta p_{Reaktor,Bett}}{h} = \left( 1 + \frac{1}{\chi} + \frac{1,14}{\chi^{0,54}} \right)^2 \cdot \frac{\Delta p_L}{h} \quad \text{mit} \quad \chi = \left( \frac{\frac{\Delta p_L}{h}}{\frac{\Delta p_G}{h}} \right)^{0,5} \quad (A.83)$$

### Wärmeübergang

Wärmedurchgangskoeffizient [163]:

$$k_W = \left( \frac{1}{\alpha_L} + \frac{d_{Reaktor}}{8 \cdot \lambda_{eff}} + \frac{s}{\lambda_W} + \frac{1}{\alpha_K} \right)^{-1} \quad (A.84)$$

mit

$\alpha_K = 3000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  Wärmeübergangskoeffizient Kühlmedium

$\lambda_W = 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  Wärmeleitfähigkeit Reaktorwand

effektive Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_{eff} = \lambda_{Bett} + \frac{\lambda_L \cdot Pe}{K_R} \quad (A.85)$$

$$K_R = 7 \cdot \left[ 2 - \left[ 1 - \frac{2 \cdot d_p}{d_{Reaktor}} \right]^2 \right] \quad (A.86)$$

Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorbettes:

$$\lambda_{\text{Bett}} = k_{\text{Bett}} \cdot \lambda_{\text{L}} \quad (\text{A.87})$$

$$k_{\text{Bett}} = 1 - \left[ (1 - \varepsilon_{\text{Bett}})^{1/2} + k_{\text{c}} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{Bett}})^{1/2} \right] \quad (\text{A.88})$$

$$k_{\text{c}} = \frac{2}{D} \cdot \left[ \frac{B}{D^2} \cdot \frac{k_{\text{p}} - 1}{k_{\text{p}}} \cdot \log \left( \frac{k_{\text{p}}}{B} \right) - \frac{B + 1}{2} - \frac{B - 1}{D} \right] \quad (\text{A.89})$$

$$D = 1 - \frac{B}{k_{\text{p}}} \quad (\text{A.90})$$

$$B = 1,25 \cdot \left( \frac{1 - \varepsilon_{\text{Bett}}}{\varepsilon_{\text{Bett}}} \right)^{10/9} \quad (\text{A.91})$$

$$k_{\text{p}} = \frac{\lambda_{\text{p}}}{\lambda_{\text{L}}} \quad (\text{A.92})$$

$$\lambda_{\text{p}} = 0,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorpartikels}$$

Peclet-Zahl:

$$Pe = \frac{u_{\text{L}} \cdot d_{\text{p}} \cdot \rho_{\text{L}} \cdot c_{\text{p}}}{\lambda_{\text{L}}} \quad (\text{A.93})$$

Nusselt-Zahl:

$$Nu = 1,3 + \frac{5 \cdot d_{\text{p}}}{d_{\text{Reaktor}}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Bett}}}{\lambda_{\text{L}}} + 0,19 \cdot Re_{\text{L}}^{3/4} \cdot Pr^{1/3} \quad (\text{A.94})$$

## A.14 Wasserstoffverbrauch bei den unterschiedlichen Reaktortypen

Tabelle A.20: Maximaler Wasserstoffverbrauch als prozentualer Anteil an der zudosierten Wasserstoffmenge in den Strömungsreaktoren.

(a) Strahlschlaufenreaktor mit unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen

Rücklauf- verhältnis	Wasserstoffverbrauch/ mol%
0,0	79,8
0,5	81,3
1,0	82,4
2,0	84,1
5,0	87,1

(b) Monolithreaktor mit unterschiedlichen Zelldichten

Zelldichte/ cpsi	Wasserstoffverbrauch/ mol%
25	71,9
50	71,2
75	70,3
100	69,4
200	66,1
400	61,0

(c) Rieselbettreaktor mit unterschiedlichen Partikelgrößen

Partikelgröße/ mm	Wasserstoffverbrauch/ mol%
1,0	49,7
1,5	48,8
2,0	48,4
3,0	47,9
4,0	47,7
5,0	47,4